



# Exploration de la voie plasma pour la synthèse de nanostructures et de nanocomposites à base de polyaniline

Andrii Zaitsev

## ► To cite this version:

Andrii Zaitsev. Exploration de la voie plasma pour la synthèse de nanostructures et de nanocomposites à base de polyaniline. Matériaux. Université du Maine, 2015. Français. NNT : 2015LEMA1014 . tel-01262339

**HAL Id: tel-01262339**

**<https://theses.hal.science/tel-01262339>**

Submitted on 26 Jan 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Thèse de Doctorat

**Andrii ZAITSEV**

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du  
**grade de Docteur de l'Université du Maine**  
sous le label de L'Université Nantes Angers Le Mans*

**École doctorale : 3MPL**

**Discipline : Chimie de matériaux**  
**Spécialité : Chimie et physico-chimie des polymères**  
**Unité de recherche : IMMM, UMR CNRS 6283**

**Soutenue le 29 octobre 2015**

## **Exploration de la voie plasma pour la synthèse de nanostructures et de nanocomposites à base de polyaniline**

### **JURY**

Rapporteurs :	<b>Rony SNYDERS</b> , Professeur, ChIPS, Université de Mons, Mons <b>Franck CLEMENT</b> , Maître de conférences, IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau
Examineur :	<b>Pierre-Yves TESSIER</b> , Maître de conférences, Institut des Matériaux Jean Rouxel, Nantes
Directeur de Thèse :	<b>Dominique DEBARNOT</b> , Maître de conférences, PCI-IMMM, Université du Maine, Le Mans
Co-Directeur de Thèse :	<b>Ana LACOSTE</b> , Professeur, LPSC, Université Joseph Fourier, Grenoble
Co-Encadrant de Thèse :	<b>Fabienne PONCIN-EPAILLARD</b> , Directeur de recherche CNRS, PCI-IMMM, Université du Maine, Le Mans



## Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier mes encadrants de thèse Dominique Debarnot, Fabienne Poncin-Epaillard et Ana Lacoste qui m'ont permis de faire connaissance avec le plasma. Merci pour votre aide, le temps qui vous m'avez consacré et les connaissances qui vous avez partagé avec moi au cours de ces trois années de thèse. C'était une expérience précieuse.

Je remercie l'ensemble de membres de jury d'avoir accepté d'examiner ce travail de thèse. Je tiens à remercier Rony Snyders et Franck Clément d'avoir rapporté ce manuscrit et d'avoir apporté des corrections précieuses. Je remercie également Pierre-Yves Tessier qui a suivi mon travail pendant trois années dans le cadre du comité de suivi de thèse et qui a accepté d'examiner cette thèse.

Je tiens à remercier l'ensemble de l'équipe PCI, tous les permanents et doctorants pour les bons moments passés ensemble, pour votre aide et vos conseils. Je tiens à remercier Cyrille Déchancé pour l'assistance technique et le temps passé sur le réacteur. Je souhaite également remercier Danielle Choplin pour son assistance dans les démarches administratives. C'est avec beaucoup de gratitude que je remercie tous mes camarades de bureau : Charlène, Claudine et Pavlo (aka Pasha) pour les bons moments passés durant ces trois années.

Je pense également à mes amis de labo, qui ont beaucoup contribué dans ma vie, à Damien et Peggy. Je vous remercie pour votre soutien, votre humour et tous les moments passés ensembles.

Je remercie enfin ma femme, qui m'a toujours soutenu pendant plusieurs années.





# SOMMAIRE

Introduction générale .....	1
Chapitre 1. Bibliographie .....	5
Introduction.....	7
1.1. Les mécanismes de croissance des couches minces à partir d'un précurseur gazeux.. .....	7
1.2. Obtention d'une couche mince grâce à la polymérisation par plasma froid... 13	
1.2.1. Quelques généralités sur le plasma froid .....	13
1.2.2. Dépôt du polymère par polymérisation plasma froid .....	16
1.2.3. Dépôt du métal par plasma froid.....	21
1.3. Synthèse de nanostructures polymères par voie chimique ou physique .....	23
1.3.1. Synthèse chimique .....	23
1.3.1.1. Synthèse sans empreintes .....	23
1.3.1.2. Synthèse avec empreintes.....	26
1.3.2. Synthèse physique.....	28
1.4. Synthèse de nanostructures polymères par voie plasma froid .....	31
1.4.1. Synthèse par plasma « bottom-up » .....	32
1.4.2. Synthèse par plasma « top-down » .....	34
Conclusion .....	38
Références.....	39
Chapitre 2. Techniques Expérimentales.....	45
2.1. Synthèse de la polyaniline .....	47
2.1.1. Préparation de substrats .....	47
2.1.2. Description du réacteur et dépôt .....	47
2.2. Analyse de dépôt.....	50
2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier .....	50
2.2.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible.....	53
2.2.3. Spectroscopie de photoélectrons X.....	55
2.2.4. Microscopie à force atomique.....	57
2.2.5. Profilométrie de contact.....	59
2.2.6. Microscopie électronique à balayage.....	60
2.2.7. Spectroscopie X dispersive en énergie (EDS ou EDX) .....	62
2.2.8. Test des films de la polyaniline sous ammoniac.....	63

Chapitre 3. Exploration de la voie « Bottom-Up » pour la synthèse de nanostructures de PANi.....	67
Introduction .....	69
3.1. Dépôt de la polyaniline plasma par processus « puissance constante » .....	69
3.1.1. Cinétique de dépôt.....	69
3.1.1.1. Etude de l'influence des températures du substrat et de l'aniline.....	69
3.1.1.2. Etude de l'influence de la puissance de décharge.....	71
3.1.2. Structure chimique de la PANi plasma .....	72
3.1.2.1. Influence des températures du substrat et de l'aniline .....	72
3.1.2.2. Influence de la puissance de décharge .....	78
3.1.3. Morphologie de surface de PANi plasma .....	84
3.2. Dépôt multi-étapes grâce à des plasmas de puissance variable .....	94
3.2.1. Dépôt à deux étapes.....	94
3.2.1.1. Structure chimique .....	94
3.2.1.2. Structure morphologique .....	97
3.2.2. Dépôt à trois étapes .....	103
Conclusion.....	106
Références .....	107
Chapitre 4. Synthèse des nanostructures PANi par le traitement plasma (approche « top-down »).....	109
Introduction .....	111
4.1. Structure chimique .....	111
4.2. Structure morphologique.....	113
4.2.1. Influence du débit de gaz .....	113
4.2.2. Influence de la puissance et du temps de traitement .....	117
4.2.3. Influence de la polarisation du substrat.....	120
Conclusion.....	124
Références .....	125
Chapitre 5. Synthèse du nanocomposite polyaniline-palladium.....	127
Introduction .....	129
5.1. Influence du débit d'argon .....	129
5.1.1. Structure chimique .....	130
5.1.2. Structure morphologique.....	133
5.2. Influence du temps de dépôt du palladium.....	136

5.2.1.	Structure chimique .....	136
5.2.2.	Structure morphologique .....	139
5.3.	Influence de la puissance de décharge .....	140
5.3.1.	Structure chimique .....	141
5.3.2.	Structure morphologique .....	142
	Conclusion .....	143
	Références.....	144
Chapitre 6.	Test de la PANi sous ammoniac.....	147
	Introduction.....	149
6.1.	Quelques notions sur les capteurs chimiques de gaz .....	149
6.1.1.	Principe d'un capteur chimique .....	149
6.1.2.	Les critères de performance d'un capteur de gaz .....	150
6.1.3.	Mécanisme chimique impliqué lors de la détection de l'ammoniac par la polyaniline .....	151
6.2.	Détermination de la longueur d'onde d'analyse .....	153
6.3.	Caractérisation sous ammoniac des films de PANi .....	154
6.3.1.	Influence du dopage.....	154
6.3.2.	Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à une étape.....	156
6.3.3.	Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à deux étapes.....	157
6.3.3.1.	Influence de la puissance de dépôt de la première étape.....	158
6.3.3.2.	Influence du temps de dépôt de la première étape .....	162
6.3.4.	Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à trois étapes.....	164
6.3.5.	Temps de réponse des différentes couches de polyaniline .....	166
	Conclusion .....	167
	Références.....	168
	Conclusion générale et perspectives .....	169



# Introduction générale

La synthèse de nanostructures polymères (notamment des nanotubes et des nanofibres) a beaucoup d'attention<sup>1-5</sup> grâce aux propriétés uniques de ce type de matériau. Ce sont surtout les nanotubes de carbone ou de semi-conducteurs qui ont été développés. Un autre type de nanofibres peut être rencontré dans la littérature : les nanofibres de polymères. Parmi les propriétés liées à leur structure chimique, nous pouvons citer les propriétés électroniques pour l'utilisation dans les écrans à émission de champ<sup>6</sup> et thermiques pour la dissipation de la chaleur.<sup>7</sup> Une autre caractéristique des nanofibres est leur facteur de forme important : il peut atteindre des dimensions de l'ordre de quelques microns pour une hauteur et un diamètre de centaines de nanomètres. Cette propriété est intéressante dans les applications où des interactions interfaciales sont mises en jeu, comme, par exemple, dans la détection de gaz.<sup>8</sup>

Les capteurs de gaz sont utilisés pour détecter la présence de gaz le plus souvent dangereux, comme, par exemple, l'ammoniac et pour mesurer la concentration. Les capteurs les plus répandus sont fabriqués avec des matériaux inorganiques (les oxydes de métaux tels que  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ).<sup>9</sup> Les inconvénients de ce type de détecteurs sont leur température de fonctionnement élevée (environ  $600^\circ\text{C}$ ) et leur faible sélectivité (réponse similaire aux différents gaz). Ainsi, les capteurs basés sur les matériaux polymères ont été développés. Les deux polymères prometteurs sont le polypyrrole et la polyaniline. La polyaniline (PANi) a démontré les meilleures sensibilité, sélectivité et résistance au vieillissement.<sup>10</sup>

Récemment, la modification chimique de la polyaniline acquise par l'incorporation des nanoparticules de métal (on parle alors de nanocomposite) dans la couche a été rapportée. Ce matériau est synthétisé par oxydation chimique de l'aniline en présence de composées de palladium.<sup>11,12</sup> Cette voie « classique » de synthèse a été beaucoup explorée mais elle nécessite l'utilisation des produits additionnels dans le milieu réactionnel, comme les oxydants, acides etc. et une phase de purification du produit. Par conséquent, ce procédé est mal adapté à la production industrielle de capteurs basés sur ce polymère.

Dans le cadre du projet ComPANi, financé par la Région Pays de la Loire, cette thèse porte sur le développement d'un matériau hybride innovant : nanocomposite

polymère/métal par la technique combinée de polymérisation-pulvérisation assistée par plasma (PECVD-PEPVD – *Plasma-Enhanced Chemical (Physical) Vapor Deposition*). En effet, la technologie plasma permet de s'affranchir de l'utilisation de produits chimiques et conduit à un dépôt uniforme directement sur le substrat. L'objectif de ce travail est de synthétiser en premier lieu des nanofibres de polyaniline par polymérisation assistée par plasma mais aussi des nanocomposites PANI-palladium (Pd) par polymérisation-pulvérisation. Ce nouveau matériau doit améliorer la sensibilité et la sélectivité du capteur vis-à-vis de l'ammoniac par action sur les deux propriétés : l'incorporation du métal et le facteur de forme important.

Dans la littérature,<sup>1,5,13,14</sup> de nombreux travaux rapportent la synthèse de nanofibres de polymère, notamment de PANi, par voie chimique. En revanche, peu d'informations sont disponibles sur la fabrication de nanofibres polymère par polymérisation directe assistée par plasma.<sup>15,16</sup> La plupart des travaux sur les nanofibres polymères obtenues par voie plasma parlent du processus de gravure du polymère dans son volume. Ainsi, cette thèse vise tout d'abord à développer des voies plasma permettant d'accéder aux nanofibres de polyaniline par dépôt direct.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les mécanismes mis en jeu lors du dépôt en phase vapeur des couches minces et notamment des polymères. Les principes généraux du dépôt par le procédé plasma froid seront également présentés ainsi que l'analyse de la littérature concernant l'obtention des nanostructures polymères par voies chimique et plasma.

Le second chapitre décrit l'équipement plasma utilisé dans ce travail ainsi que les méthodes de préparation des substrats et de synthèse du polymère. Les différentes techniques d'analyse des couches minces utilisées seront également présentées.

Le troisième chapitre est consacré à la synthèse de nanostructures de polyaniline par dépôt direct à partir de la phase vapeur. La puissance de la décharge est en particulier variée et son influence sur la structure chimique et morphologique est discutée. Les polymères présentant la meilleure structuration seront testés pour la détection de l'ammoniac.

Dans le quatrième chapitre, une autre approche de synthèse de nanofibres sera appliquée : le traitement par plasma d'argon des films de polyaniline plasma. Cette

technique est très connue pour l'obtention de nanofibres polymères, mais, à notre connaissance, n'a jamais été appliquée aux couches minces. Différents paramètres seront testés pour déterminer les conditions optimales.

Le cinquième chapitre portera sur l'obtention du nanocomposite polyaniline-palladium. L'influence des différents paramètres sur le processus de pulvérisation du palladium sera déterminée.

Le sixième chapitre portera sur l'étude de la polyaniline en qualité d'une couche sensible à l'ammoniac. La réponse des couches non-structurées et structurées (d'après les résultats de chapitre 3) sera étudiée.

Enfin, la conclusion générale résumera les résultats principaux de ce travail et définira des perspectives à ce projet.

## Références

1. Anderson, R. E. *et al.* Diameter-controlled synthesis of polyaniline nanofibers. *Polym. Bull.* **61**, 563–568 (2008).
2. Chiou, N., Lee, L. J. & Epstein, A. J. Self-Assembled Polyaniline Nanofibers / Nanotubes. *Communications* **19**, 3589–3591 (2007).
3. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 2223–2253 (2003).
4. Abdolahi, A., Hamzah, E., Ibrahim, Z. & Hashim, S. Synthesis of Uniform Polyaniline Nanofibers through Interfacial Polymerization. *Materials (Basel)*. **5**, 1487–1494 (2012).
5. Huang, J. & Kaner, R. B. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 851–855 (2004).
6. Merlo, J. A. & Frisbie, C. D. Field effect conductance of conducting polymer nanofibers. *J. Polym. Sci. Part B - Polym. Phys.* **41**, 2674 (2003).
7. Singh, V. *et al.* High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 384–390 (2014).
8. Kebiche, H., Debarnot, D., Merzouki, A., Poncin-Epaillard, F. & Haddaoui, N. Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods. *Anal. Chim. Acta* **737**, 64–71 (2012).
9. Timmer, B., Olthuis, W. & Van Den Berg, A. Ammonia sensors and their applications - A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **107**, 666–677 (2005).
10. Huang, J., Virji, S., Weiller, B. H. & Kaner, R. B. Nanostructured polyaniline sensors. *Chem. a Eur. J.* **10**, 1314–1319 (2004).
11. Ivanov, S., Lange, U., Tsakova, V. & Mirsky, V. M. Electrocatalytically active nanocomposite from palladium nanoparticles and polyaniline: Oxidation of hydrazine. *Sensors Actuators, B Chem.* **150**, 271–278 (2010).
12. Athawale, A. A., Bhagwat, S. V. & Katre, P. P. Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **114**, 263–267 (2006).



13. Chiou, N. R. & Epstein, A. J. Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization. *Adv. Mater.* **17**, 1679–1683 (2005).
14. Tran, H. D., Li, D. & Kaner, R. B. One-dimensional conducting polymer nanostructures: Bulk synthesis and applications. *Adv. Mater.* **21**, 1487–1499 (2009).
15. Tiwari, A. *et al.* Nanofibrous polyaniline thin film prepared by plasma-induced polymerization technique for detection of NO<sub>2</sub> gas. *Polym. Adv. Technol.* **21**, 615–620 (2010).
16. Sutar, D. S. *et al.* Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sensors Actuators B Chem.* **128**, 286–292 (2007).

# **Chapitre 1. Bibliographie**

## SOMMAIRE

Introduction .....	7
1.1. Les mécanismes de croissance des couches minces à partir d'un précurseur gazeux.....	7
1.2. Obtention d'une couche mince grâce à la polymérisation par plasma froid ...	13
1.2.1. Quelques généralités sur le plasma froid.....	13
1.2.2. Dépôt du polymère par polymérisation plasma froid.....	16
1.2.3. Dépôt du métal par plasma froid .....	21
1.3. Synthèse de nanostructures polymères par voie chimique ou physique .....	23
1.3.1. Synthèse chimique.....	23
1.3.1.1. Synthèse sans empreintes.....	23
1.3.1.2. Synthèse avec empreintes .....	26
1.3.2. Synthèse physique .....	28
1.4. Synthèse de nanostructures polymères par voie plasma froid.....	31
1.4.1. Synthèse par plasma « bottom-up » .....	32
1.4.2. Synthèse par plasma « top-down ».....	34
Conclusion.....	38
Bibliographie .....	39

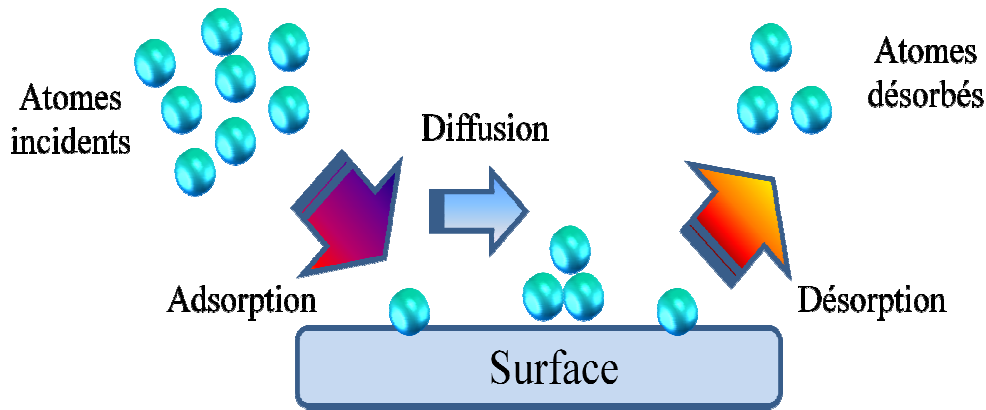
## Introduction

Ce chapitre est consacré à l'état de l'art sur les méthodes et mécanismes de synthèse de couches minces et notamment de nanostructures de polymères. Ces structures sont très prometteuses pour diverses applications (capteurs,<sup>1-4</sup> écrans à émission de champ,<sup>5,6</sup> dissipation de la chaleur<sup>7</sup>) grâce à leurs propriétés uniques comme un facteur de forme. Leur synthèse conventionnelle, chimique et électrochimique, a été largement étudiée et les mécanismes de formation sont précisément décrits.<sup>8,9</sup> En revanche, peu de données sont disponibles sur la synthèse par voie plasma. Les résultats obtenus par différentes équipes<sup>10-13</sup> ne sont pas nombreux et la discussion sur les mécanismes de croissance par voie plasma reste ouverte.

Pour pallier à ce manque de connaissances, nous allons rappeler tout d'abord les principes qui gouvernent la croissance des couches minces et plus particulièrement des nanostructures. Après avoir rappelé les mécanismes de croissance de couches à partir d'un précurseur gazeux puis abordé quelques généralités sur la polymérisation, nous évoquerons la croissance des nanofibres par voies chimique et électrochimique. Dans une dernière partie, nous verrons comment la synthèse par voie plasma permet d'obtenir des nanostructures par polymérisation directe « bottom-up » et par gravure « top-down ».

### 1.1. Les mécanismes de croissance des couches minces à partir d'un précurseur gazeux

Le dépôt de la couche mince à partir de la phase vapeur est un processus continu d'adsorption, de diffusion et de désorption des atomes, voire de molécules sur la surface (Figure 1-1).



**Figure 1-1. Schéma de dépôt d'une couche mince issue d'une phase vapeur.**<sup>14</sup>

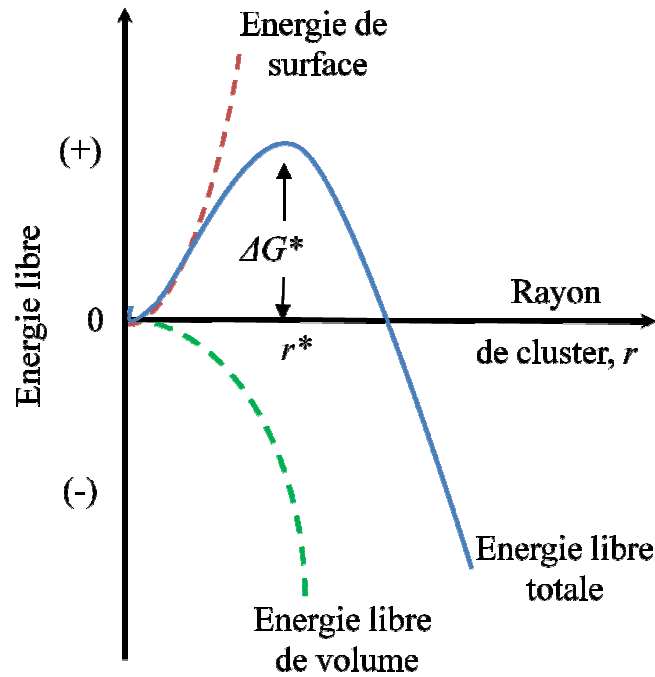
Tout dépôt de matériau issu d'une phase vapeur se fait par l'intermédiaire d'atomes adsorbés, communément appelés adatoms (*angl.* « *adsorbed atoms*»). Leur vitesse d'arrivée est donnée par :<sup>14</sup>

$$v = \frac{p}{\sqrt{2\pi M k T}}$$

où  $v$  est la vitesse d'arrivée des atomes vers la surface ( $m^{-2}s^{-1}$ ),  $p$  – la pression du gaz,  $M$  – la masse molaire du gaz,  $k$  – la constante de Boltzmann,  $T$  – la température du gaz. Les adatoms subissent ensuite une cascade de processus tels que : la désorption, la diffusion sur le substrat, la nucléation avec la formation de clusters et la coalescence avec les clusters existants. Les clusters sont des groupements d'atomes de taille critique, c'est-à-dire stable, dont le rayon ( $r^*$ ) est donné par la relation suivante :<sup>15</sup>

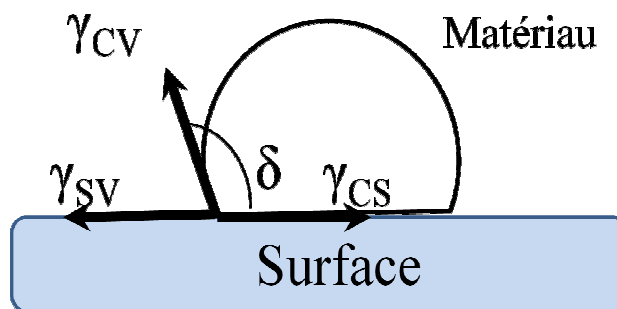
$$r^* = \frac{-2\gamma_{cs}}{\Delta G_V}$$

où  $\gamma_{cs}$  est l'énergie interfaciale par unité de surface entre le cluster et la surface,  $\Delta G_V$  est l'énergie libre par unité de volume. Ce rayon critique de l'ordre de quelques nanomètres est illustré sur la Figure 1-2.



**Figure 1-2. Dépendance de l'énergie libre d'un cluster en fonction de sa taille.**<sup>16</sup>

Cette figure montre que la stabilité est le résultat de la compétition entre l'énergie libre du volume et celle de la surface. Au-delà de  $r^*$ , les clusters augmentent en taille et forment des îlots dont la taille et la forme sont gouvernées par les forces interfaciales et leurs énergies associées (Figure 1-3).



**Figure 1-3. Schéma des forces qui s'exercent à l'interface substrat – cluster.**

Les énergies interfaciales entre le cluster et la surface ( $\gamma_{CS}$ ), entre la surface et la vapeur ( $\gamma_{SV}$ ) ainsi que celle entre le cluster et la vapeur ( $\gamma_{CV}$ ) déterminent l'angle de contact ( $\delta$ ) formé entre un îlot et la surface selon la loi de Young-Dupré :<sup>17</sup>

$$\gamma_{SV} = \gamma_{CS} + \gamma_{CV} \cos \delta$$

Cette équation définit le modèle de croissance pour une paire matériau-substrat donnée car les énergies de surface sont dépendantes de la nature du substrat ( $\gamma_{CS}$  et  $\gamma_{SV}$ ) et du matériau ( $\gamma_{CS}$  et  $\gamma_{CV}$ ) ainsi que des conditions expérimentales comme par exemple le potentiel chimique de la vapeur et la supersaturation ( $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{CV}$ ). La supersaturation est liée à la vitesse d'arrivée selon la relation :<sup>18</sup>

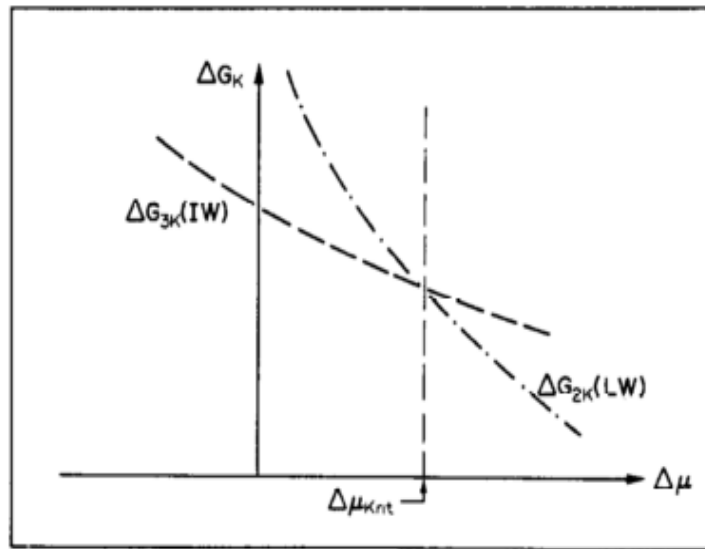
$$\xi = \frac{v}{v_e} = \frac{P}{P_e}$$

où  $\xi$  est la supersaturation,  $P$  – la pression de la vapeur,  $P_e$  – la pression d'équilibre du dépôt à la température du substrat donnée,  $v$  et  $v_e$  – les vitesses d'arrivée correspondantes. D'après cette équation, la supersaturation dépend de la vitesse d'arrivée et de la température du substrat. D'autre part, la supersaturation influence le potentiel chimique de la vapeur  $\Delta\mu$  :

$$\Delta\mu = kT_s \ln \xi$$

où  $T_s$  est la température du substrat.


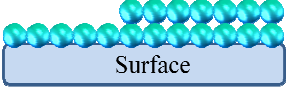
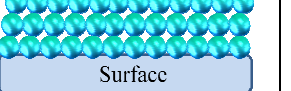
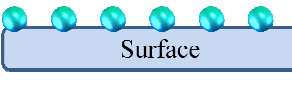
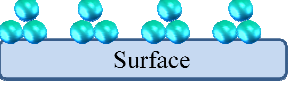
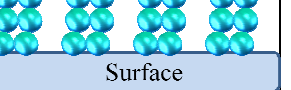
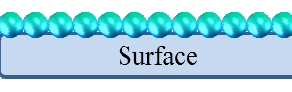
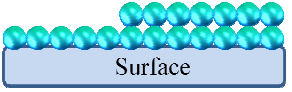
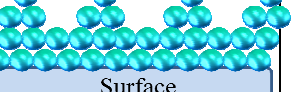
En fonction de la valeur de  $\Delta\mu$ , trois modèles de croissance ont été définis :<sup>14,15</sup> la croissance en couche continue (Frank-van der Merwe, FM), la croissance en îlots (Volmer-Weber, VW) et la croissance combinée (Stranski-Krastanov, SK). La nucléation selon le modèle FM est favorisée lorsque le potentiel chimique de la vapeur est supérieur à une certaine valeur critique. Dans le cas contraire, la nucléation tridimensionnelle (modèle VW) prend place. Cette dépendance du mode de nucléation au potentiel chimique est représentée sur la Figure 1-4.



**Figure 1-4. Enthalpie libre de formation  $\Delta G_K$  des nuclei en fonction du potentiel chimique  $\Delta \mu$ . 2K – pour la croissance FM, 3K – pour la croissance VW.<sup>18</sup>**

Les différents modes de croissance sont schématisés dans le Tableau 1-1.

**Tableau 1-1. Les différents modèles de croissance de monocouches (MC).**

MC Modèle	MC=1	MC=2	MC>2
FM			
VW			
SK			

Ce tableau schématise la structure d'un film en croissance en fonction de la quantité de matière déposée (en monocouches MC) pour les trois modèles. Pour les modèles FM et SK, le film se dépose de manière homogène sous forme d'une monocouche alors que pour le modèle VW, les îlots se forment dès les premiers atomes (MC=1). Ces tendances se poursuivent avec l'augmentation du temps de dépôt (MC=2 dans le tableau). Cependant, lorsque l'épaisseur atteint une certaine valeur (MC>2), une transition survient dans le modèle SK qui conduit à la croissance par îlots. Si la force d'attraction entre les adatoms est supérieure à celle entre l'atome et le substrat, la croissance se produit selon le mode VW. Ces îlots peuvent alors soit coalescer entre eux



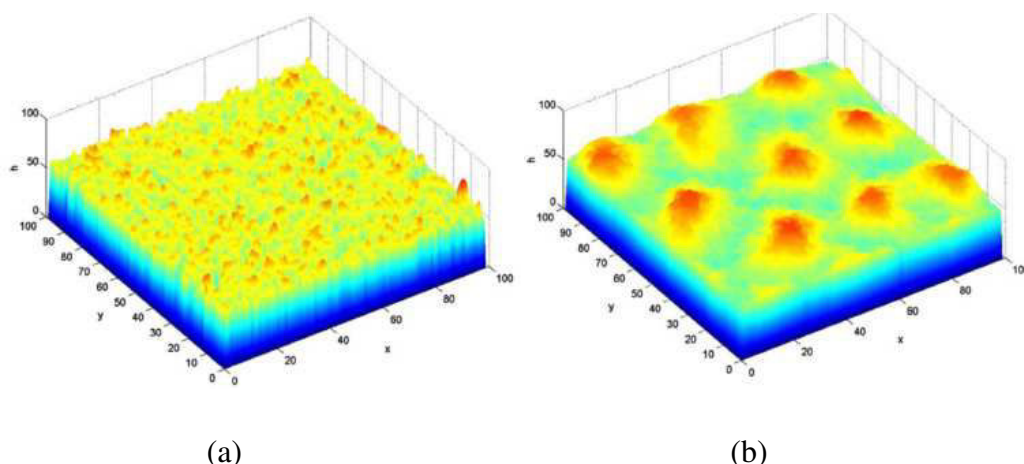
pour donner un film rugueux mais continu du type FM ou bien former des structures unidimensionnelles. Dans le modèle SK, la structure des premières monocouches est fortement influencée par le substrat mais l'attraction entre les adatoms devient importante avec l'augmentation de l'épaisseur. Plus précisément, la transition survient lorsque l'énergie de déformation élastique de la couche en croissance devient supérieure à l'énergie de surface nécessaire pour la formation des îlots.

$$E_{elast} \propto \varepsilon^2 h$$

où  $\varepsilon = \frac{a_f - a_s}{a_s}$  est la discordance des paramètres des réseaux cristallins (*ang. « lattice parameter mismatch »*) entre le substrat ( $a_s$ ) et le film ( $a_f$ ) d'une épaisseur  $h$ . Ainsi, il existe une épaisseur critique pour laquelle la transition est applicable. En revanche, pour les dépôts organiques amorphes, cette formule n'est pas valide en raison de l'absence de réseau cristallin. Par conséquent, la notion de l'épaisseur critique ne peut pas être appliquée pour ce type de matériau.

Selon ces théories, il apparaît que seuls les modèles VW et SK peuvent induire la formation des structures 1D qu'il s'agisse de fibres ou de tubes. En conséquence, ces deux modèles ont été approfondis pour prédire la croissance des îlots en fonction d'un couple matériau-substrat.<sup>14,16-23</sup> Ainsi, Zinke-Allmang<sup>16,17</sup> et Venables *et al.*<sup>14</sup> ont développé des modèles mathématiques de croissance de films métalliques. Grabow *et al.*<sup>21</sup> ont modélisé la vitesse de nucléation des agrégats 3D. Ces travaux concernent la croissance d'îlots inorganiques cristallins sur un substrat cristallin et ne sont malheureusement pas applicables aux dépôts organiques amorphes. La discordance des réseaux cristallins joue là aussi un rôle important dans la formation des îlots. C'est pourquoi la structure cristalline du dépôt est un paramètre clé des modèles VW et SK.

Le travail plus récent de Ni *et al.*<sup>23</sup> concerne le dépôt de macromolécules. L'influence de la température du substrat et du temps de dépôt sur la croissance du film (et plus particulièrement sur sa rugosité) est modélisée selon la simulation Monte-Carlo. Les auteurs ont obtenu des résultats intéressants montrant une croissance par îlots pour les modèles prenant en compte une température de surface élevée (Figure 1-5).



**Figure 1-5. Modèle de croissance de la couche mince par PECVD aux différentes températures du substrat : a) 320 K ; b) 380 K.**<sup>23</sup>

Ce comportement est expliqué par l'impossibilité pour les molécules de se déplacer à des vitesses suffisantes à basse température. Par conséquent, le processus d'adsorption domine sur la diffusion. En revanche, une température suffisamment élevée permet aux molécules de se déplacer en formant des îlots. Ainsi, dans les dépôts non-cristallins, la croissance par îlots de la couche organique est possible lorsque les conditions sont favorables, à savoir une vitesse de diffusion des molécules déposées contrôlée par la température du substrat.

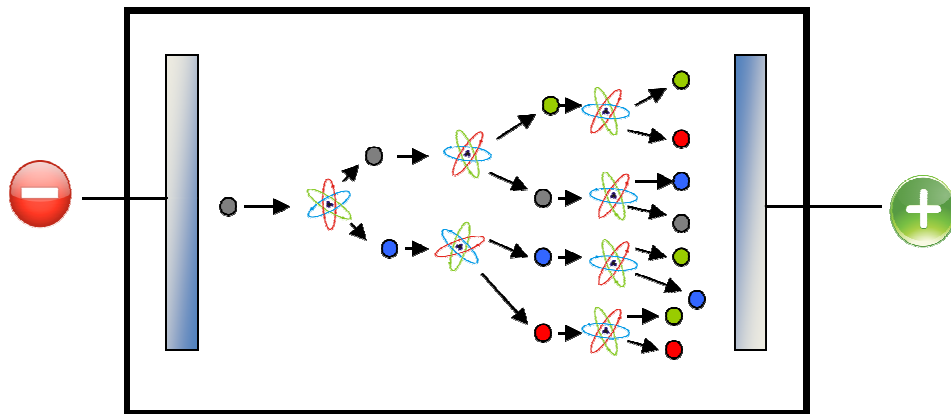
## 1.2. Obtention d'une couche mince grâce à la polymérisation par plasma froid

### 1.2.1. Quelques généralités sur le plasma froid

Le plasma est un milieu partiellement ou totalement ionisé. Il est considéré comme un quatrième état de la matière. Ce terme a été utilisé pour la première fois par Irving Langmuir en 1928. Les plasmas à l'état de gaz sont observables dans l'univers mais aussi sur terre. A titre d'exemple, nous pouvons citer, comme plasma naturel, la foudre. Son principe de formation est le suivant. Lorsque la densité de la charge électrique dans les nuages atteint une certaine valeur critique ( $2 \text{ à } 7 \text{ nC/m}^3$ ),<sup>24</sup> les électrons libres, toujours présents dans l'atmosphère en raison du rayonnement cosmique, sont accélérés par ce champ électrique vers la terre. Ils gagnent des vitesses assez grandes pour exciter ou ioniser par collisions les autres atomes rencontrés sur leur

chemin en éjectant des électrons dits secondaires. Ce processus se propage et prend alors la forme d'une avalanche, la résistance électrique de l'espace entre les nuages et la terre chute produisant une décharge. Les électrons des atomes excités peuvent se recombiner avec émission de lumière.

Ce même principe est repris pour créer une phase plasma en laboratoire grâce à l'application d'un champ électrique fort qui va accélérer les électrons (Figure 1-6) et décrit pour la première fois par John Sealy Townsend entre 1897 et 1901 (avalanche de Townsend)<sup>25</sup>.



**Figure 1-6. Schéma du principe de la décharge électrique selon Townsend<sup>25</sup>.**

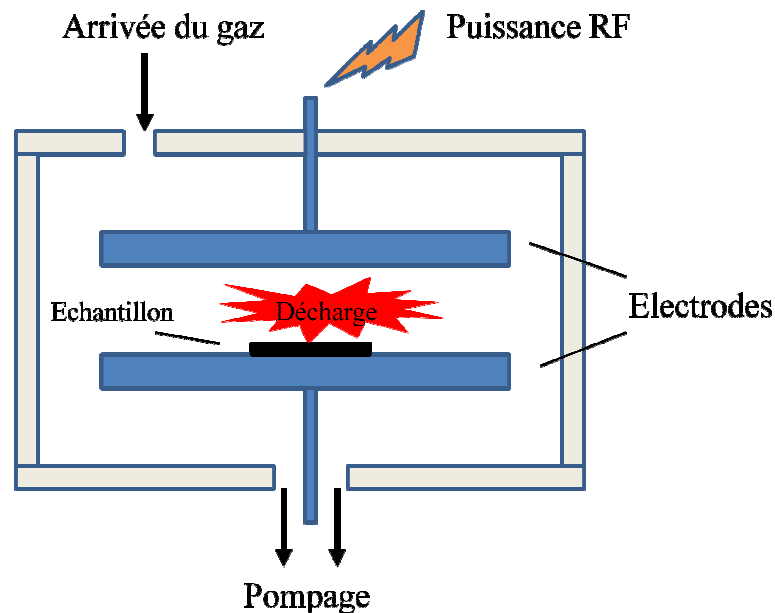
Notons que les électrons doivent avoir un libre parcours moyen assez long pour accumuler assez d'énergie cinétique afin d'ioniser les atomes et les molécules neutres. Cette condition est respectée soit avec un champ électrique très fort comme dans le cas de la foudre ou bien avec des enceintes à pression réduite limitant ainsi le nombre de collisions possibles.

Deux types de plasma peuvent être distingués selon l'énergie des atomes neutres. Ainsi, il existe le plasma « froid » (ou hors équilibre) et le plasma « chaud » (ou en équilibre). Dans le plasma « froid », bien que les électrons aient des énergies élevées, (d'une dizaine d'eV<sup>15</sup> ou milliers de Kelvins en termes de température), leur densité est faible devant celle des atomes et molécules neutres et les collisions électron-atome sont donc peu nombreuses. Ceci conduit à une différence considérable des énergies entre les électrons et les atomes et au réchauffement modéré de l'ensemble (jusqu'à 1000 K). Au contraire, dans les décharges à pression élevée, supérieure à la pression atmosphérique (plasmas « chauds »), les collisions électrons-atomes sont plus probables ce qui conduit à un gain en énergie cinétique considérable de toutes les espèces et au réchauffement de l'ensemble du gaz jusqu'à 11 000 K. Ce type de plasma est utilisé dans des nombreuses

applications qui nécessitent des fortes températures : découpage de matériaux,<sup>26-28</sup> traitement de matériaux réfractaires.<sup>29</sup> Leur avantage réside dans la simplicité de l'équipement et donc un coût assez bas mais les effets thermiques induits rendent impossible leur utilisation pour le traitement ou le dépôt de matériaux thermosensibles. A l'inverse, les plasmas froids présentent un fort potentiel dans ce type d'applications.

Ces dernières années, est apparue une autre classe de plasmas existant à la pression atmosphérique souvent décrites comme les plasmas froids (non-thermiques).<sup>30</sup>

Un plasma froid à basse pression est généré dans des enceintes spécifiques de différentes formes, tailles et configurations et placées sous vide (de l'ordre de 1 jusqu'à 0,001 Pa). Le réacteur communément utilisé possède deux électrodes internes parallèles avec un couplage capacitif (Figure 1-7).



**Figure 1-7. Schéma général d'un réacteur plasma froid capacitif.**

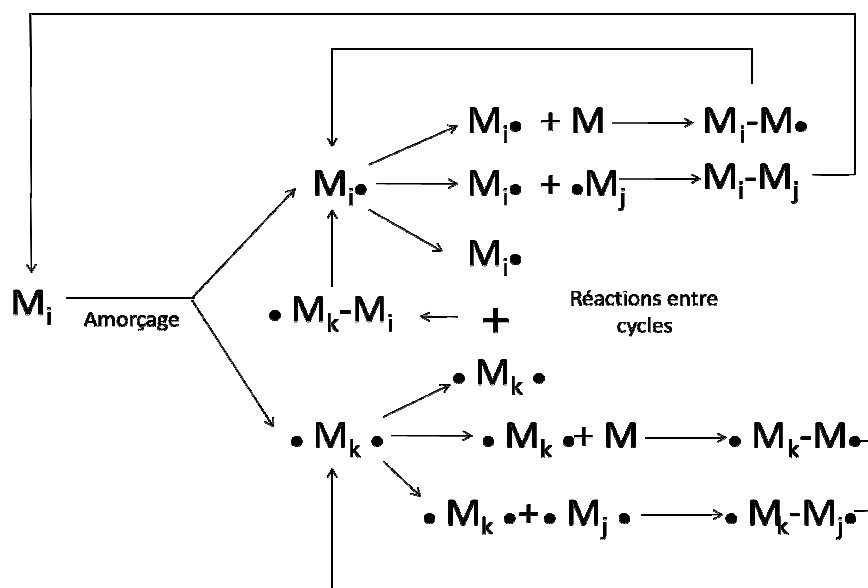
Une des électrodes est connectée à un générateur de champ électromagnétique alterné (RF dans ce cas), ce type d'alimentation permet de créer un champ magnétique fort sans appliquer une tension trop élevée. L'autre électrode est connectée à la terre. Les deux sont refroidies par un liquide de refroidissement car les collisions entre les ions (ou électrons) et toutes surfaces conduisent à l'échauffement de ces dernières.

Quatre types de processus plasma sont possibles dans le réacteur : la polymérisation par plasma, la gravure par plasma (ou dégradation), l'activation et la

fonctionnalisation de la surface. La polymérisation permet de synthétiser une couche fine de polymère par la fragmentation du monomère dans la phase plasma. La gravure peut servir pour éliminer le matériau désiré totalement ou de manière sélective grâce au bombardement de la surface par des ions issus de la phase plasma. L'activation et la fonctionnalisation, quant à eux, n'entraînent pas de dépôt ni de gravure. Elles permettent de greffer de nouveaux groupements chimiques et ainsi de changer la composition chimique de la surface. Les propriétés liées à cette composition, la mouillabilité à titre d'exemple, sont alors modifiées. Dans ce travail nous allons nous intéresser aux deux premières techniques (la polymérisation et la gravure) car ils permettent de déposer du matériau sur le substrat ou de l'enlever de manière sélective.

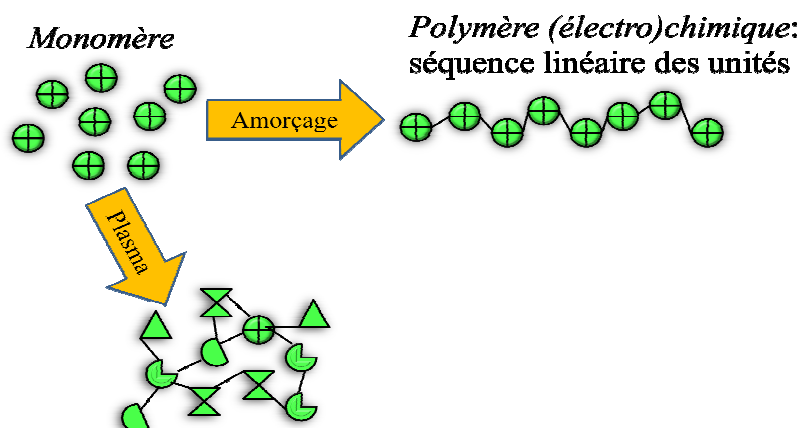
### 1.2.2. Dépôt du polymère par polymérisation plasma froid

Une des applications d'un plasma froid est le dépôt de couches minces par polymérisation d'espèces issues d'un précurseur organique injecté dans le réacteur. Contrairement à la synthèse chimique de polymères, les monomères pour la polymérisation plasma ne contiennent pas forcément de groupements polymérisables. Par conséquent, il est possible d'obtenir un dépôt en utilisant des précurseurs comme le gaz  $\text{CH}_4$  ainsi que la plupart des liquides organiques. En effet, dans la phase plasma, toute molécule peut être transformée en ions ou en radicaux qui en se recombinant, peuvent par la suite donner lieu à la formation de polymères. Le mécanisme de polymérisation dans la phase plasma a été décrit par Yasuda et al.<sup>31</sup> Ce mécanisme est appelé RSGP (*Rapid Step-Growth Polymerization*) (Figure 1-8).



**Figure 1-8. Mécanisme de polymérisation plasma RSGP selon Yasuda.<sup>31</sup>**

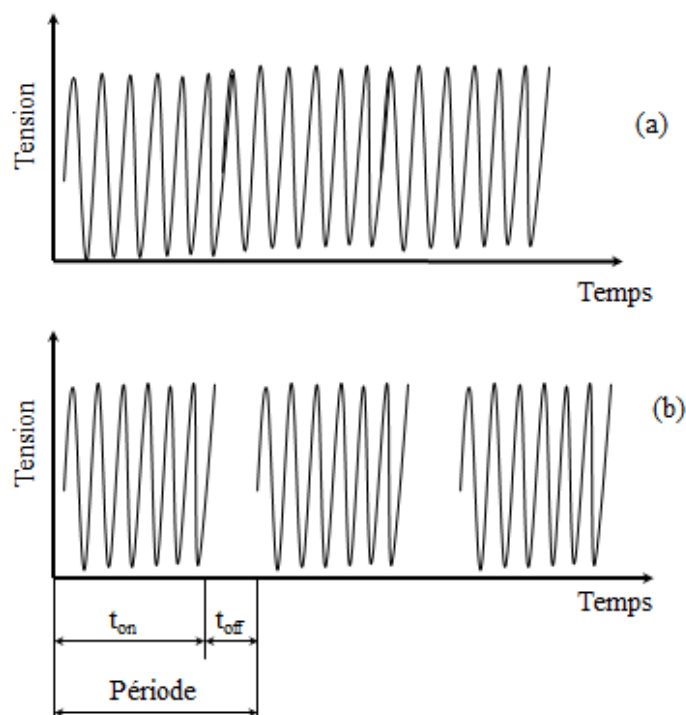
Comme il peut être constaté à partir de cette figure, la formation d'un polymère plasma est un processus complexe qui implique plusieurs fragmentations et recombinaisons. C'est pourquoi les « polymères » ainsi obtenus ne sont pas des polymères dans le sens premier de cette notion. Le mécanisme de polymérisation est radicalaire. Malgré la présence de plusieurs espèces différentes dans la phase plasma (ions, radicaux, molécules et fragments excités), ce sont principalement les radicaux qui participent à la formation du dépôt. Contrairement à la polymérisation radicalaire conventionnelle en solution, où la recombinaison de deux radicaux conduit à la formation d'une molécule neutre et à l'arrêt de la réaction, les molécules dans la phase plasma sont ré-excitées plusieurs fois. Ainsi, la terminaison peut se produire uniquement à l'arrêt du dépôt, lorsque la puissance n'est plus injectée dans le réacteur. La structure d'un polymère obtenu selon ce procédé peut être schématisée comme présenté sur la Figure 1-9.



**Figure 1-9. Structure d'un polymère conventionnel et d'un polymère plasma.**

Etant donné les fragmentations aléatoires du précurseur gazeux, le polymère plasma est constitué de ces fragments connectés entre eux et il ne possède que partiellement les propriétés du polymère conventionnel correspondant. Cependant, il est possible de limiter la fragmentation du monomère en travaillant en post-décharge : soit temporelle, soit spatiale.

La post-décharge temporelle (appelée aussi « plasma pulsé ») consiste à injecter la tension par pulse (hachage du signal sinusoïdal) suivant une séquence définie (Figure 1-10).



**Figure 1-10. Schéma de fonctionnement du plasma : a) continu ; b) pulsé.**

A partir de cette figure, il est possible de voir que le plasma pulsé, à part la puissance de décharge et le temps de fonctionnement, possède ses propres caractéristiques comme la *période* ( $T$ ), le *temps de décharge* ( $t_{on}$ ) et le *temps de post-décharge* ( $t_{off}$ ). De plus, deux puissances doivent être mentionnées : celle du pic (émise par le générateur) et la puissance moyenne.

- La période ( $T$ )

La période correspond au temps d'un pulse ( $t_{on}+t_{off}$ ). Elle est liée à la fréquence de pulsation ( $F$ ) selon le rapport :

$$T = \frac{1}{F}$$

- Le *duty cycle* ( $dc$ )

Le *duty cycle* (ou *rapport cyclique*) [%] définit le temps d'existence du plasma ( $t_{on}$ ) par rapport à la durée totale d'un pulse :

$$dc = \frac{t_{on}}{T} = t_{on} \times F$$

- La puissance moyenne ( $\langle P \rangle$ )

Ce terme est applicable au plasma pulsé et est donné par

$$\langle P \rangle = P \times dc$$

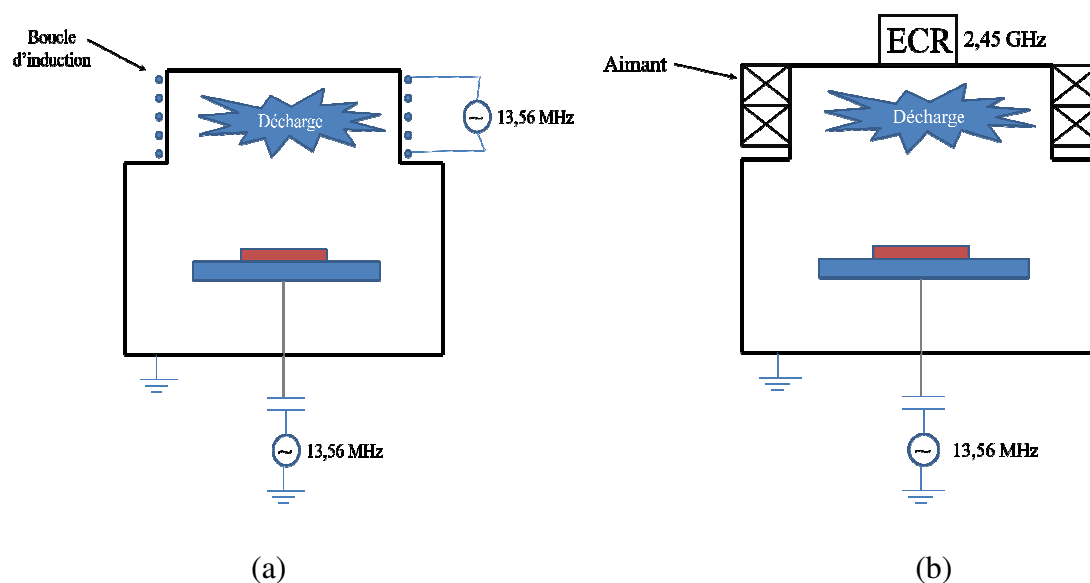
En effet, la puissance moyenne est un paramètre plus pertinent que la puissance de pic car elle prend en compte le temps effectif d'action de la décharge.

Debarnot *et al.*<sup>32</sup> ont montré que l'utilisation du plasma pulsé permet de diminuer considérablement les phénomènes d'ablation du dépôt. Cette diminution est due principalement à la disparition des espèces responsables de l'ablation pendant  $t_{off}$  mais aussi à la limitation de l'échauffement du substrat. En effet, l'action du plasma induit la présence de nombreuses espèces actives dont les ions, les radicaux, les molécules excitées, les photons UV. Ces espèces n'ont pas les mêmes temps de vie. Ainsi, les ions et les photons UV sont présents uniquement pendant le time-on alors que les radicaux, même s'ils sont produits aussi pendant le time-on, sont actifs lors du time-off. Par conséquent, la formation du polymère se poursuit lorsque le plasma est éteint.



L'absence d'excitation en continu assure la meilleure préservation de la structure chimique du polymère.

Un autre type de post-décharge (la post-décharge spatiale) est possible dans les réacteurs, où l'échantillon se situe hors de la zone de décharge (réacteurs à couplage inductif (ICP) et à résonance électronique cyclotron (ECR) par exemple). Le réacteur à couplage inductif est constitué d'une chambre sous vide avec une boucle d'induction autour d'elle. La force de Lorentz, qui se produit dans la chambre après l'application de la puissance à la boucle, est utilisée pour accélérer les électrons libres (Figure 1-11a).



**Figure 1-11. a) réacteur plasma à couplage inductif (ICP) ; b) réacteur plasma ECR.**

Les réacteurs ECR utilisent les guides d'ondes pour injecter de la puissance dans la chambre sous vide (Figure 1-11b). Les électrons accélérés sont ensuite mis en rotation grâce au champ magnétique produit par l'effet de résonance cyclotronique. Cet effet de résonance existe pour des couplages donnés entre la fréquence et le champ magnétique, par exemple 875 Gauss pour une fréquence  $\mu$ ondes de 2,45 GHz. Comme pour le réacteur ICP, un deuxième générateur peut être utilisé pour attirer des ions de la phase plasma vers le substrat. Ces réacteurs permettent à l'échantillon de ne pas être exposé directement à la décharge. Ainsi, l'action des espèces responsables des phénomènes d'ablation sur la couche déposée est limitée même en mode continu de plasma.

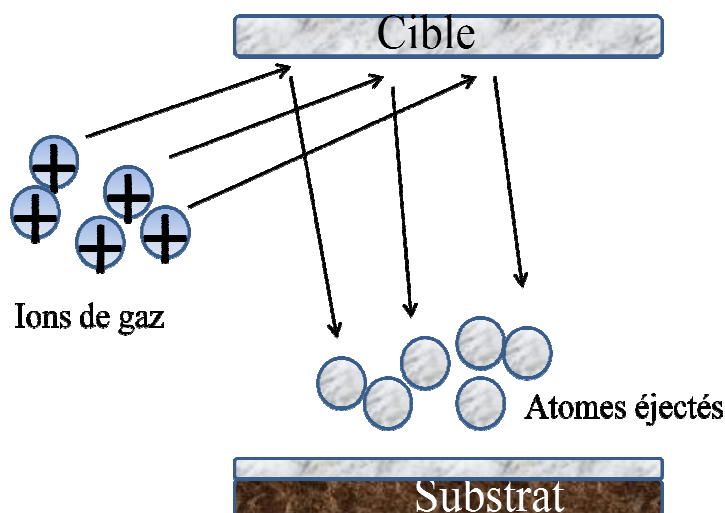
Les avantages de la polymérisation plasma sont nombreux :

- variété des monomères ;
- absence de produits chimiques additionnels ;
- formation de la couche directement sur le substrat ;
- dépôt homogène sur de grandes surfaces.

Malgré tous ces avantages, l'utilisation de la polymérisation plasma reste limitée pour la synthèse de nanostructures. La raison de cette limitation est l'absence de centres d'amorçage de croissance sur la surface. Comme il a été mentionné plus haut, la polymérisation plasma n'implique aucun catalyseur dans le mécanisme de dépôt. De plus, l'absence de réseau cristallin du polymère plasma rend impossible des croissances par les modèles VW et SK. Afin de mieux comprendre les voies potentielles de synthèse de nanostructures de polymères plasma, nous décrirons leur obtention par les voies « conventionnelles » (cf. section 1.3) : chimique (polymérisation chimique mais aussi électrochimique) et physique (électrospinning).

### 1.2.3. Dépôt du métal par plasma froid

Une autre technique de dépôt par plasma froid est la pulvérisation cathodique. Cette technique est une technique de type PVD (Physical Vapor Deposition). Elle consiste à bombarder un matériau (cible) par un flux d'ions créé ou assisté par une phase plasma afin de provoquer l'éjection des atomes. Les ions sont accélérés vers la cible par un potentiel négatif (DC ou RF) appliqué à cette dernière. Les atomes éjectés sont déposés sur une surface située au-dessous de la cible. Ce processus est schématisé sur la Figure 1-12.



**Figure 1-12. Dépôt par processus PVD.**

La cible peut être constituée de tout type de matériau : polymère, métal, céramique ou bien encore verre. Le taux de pulvérisation défini comme le rapport entre les flux d'ions incidents et d'atomes pulvérisés est contrôlé par les paramètres suivants : la masse des ions, leur énergie, leur angle d'incidence, le potentiel appliqué à la cible et la nature de la cible<sup>33,34</sup>. Ces paramètres définissent la vitesse de dépôt mais aussi la structure du film déposé. Pour un matériau donné, le taux de pulvérisation augmente de manière linéaire avec l'énergie des ions entre quelques dizaines d'électronvolts correspondant au seuil de pulvérisation jusqu'à  $E=200-300$  eV. Au-delà de ces valeurs, ce taux est proportionnel à  $E^X$  ( $0,5 < X < 1$ ) pour ensuite diminuer aux énergies des ions supérieures à 10 keV, on parle alors d'implantation ionique équivalent à une insertion des ions dans le matériau sans provoquer de la pulvérisation. Le taux de pulvérisation dépend aussi de l'angle d'incidence du faisceau d'ions et est généralement maximum vers des valeurs d'angle d'incidence proches de  $60-75^\circ$  par rapport à la normale. Des phénomènes de réflexion des ions incidents ont lieu à des angles supérieurs diminuant la pulvérisation de la cible.

Cette méthode permet de synthétiser des films continus mais aussi des nanoparticules<sup>35-37</sup>. La combinaison de la polymérisation plasma et de la pulvérisation donne accès aux nanocomposites polymère-métal<sup>38-41</sup> préparés en une seule étape et sans produits chimiques supplémentaires.

## 1.3. Synthèse de nanostructures polymères par voie chimique ou physique

### 1.3.1. Synthèse chimique

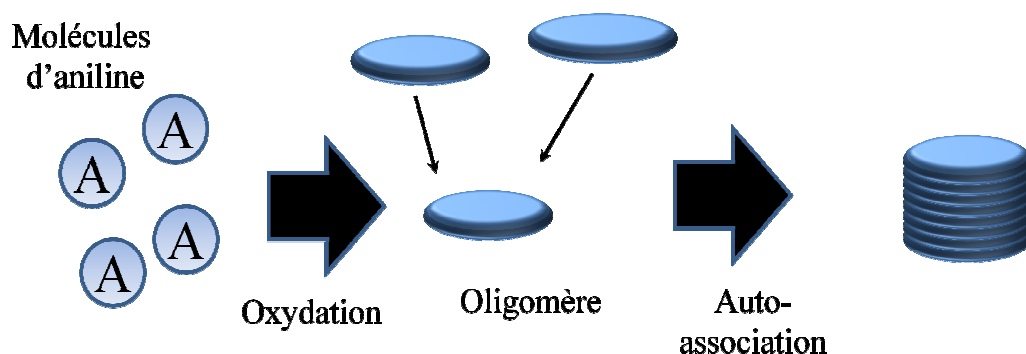
La synthèse chimique consiste à obtenir des nanostructures directement par polymérisation du monomère (avec ou sans empreintes).<sup>2,42-50</sup> Tout d'abord, nous allons étudier l'obtention de nanostructures sans empreinte puis quelques travaux utilisant des empreintes seront décrits.

#### 1.3.1.1. Synthèse sans empreintes

La polymérisation conventionnelle peut conduire à une structure fibreuse du polymère. Plusieurs travaux<sup>2,51-56</sup> ont été rapportés sur ce sujet et les paramètres essentiels qui contrôlent la structure morphologique ont été déterminés. Une information exhaustive peut être trouvée dans les travaux de Stejskal *et al.*<sup>51,52</sup>. Ces revues regroupent les mécanismes de formation de différentes structures de polyaniline (PANi) en solution. La première étape du mécanisme de polymérisation de l'aniline en solution aqueuse commence par la formation des oligomères. Ces oligomères possèdent quelques particularités :

- ils sont insolubles dans l'eau ;
- ils peuvent s'adsorber sur différentes surfaces ;
- ils sont capables de produire des structures uni-dimensionnelles, stabilisées par  $\pi$ -stacking (interactions attractives non-covalentes entre les noyaux aromatiques conduisant à la formation d'empilements de cycles aromatiques).

La croissance des nanostructures de PANi débute par l'auto-association des oligomères entre eux en solution ou sur la surface. Ils forment des colonnes par  $\pi$ -stacking qui jouent le rôle de centres de croissances et qui se transforment ensuite en nanostructures (Figure 1-13).

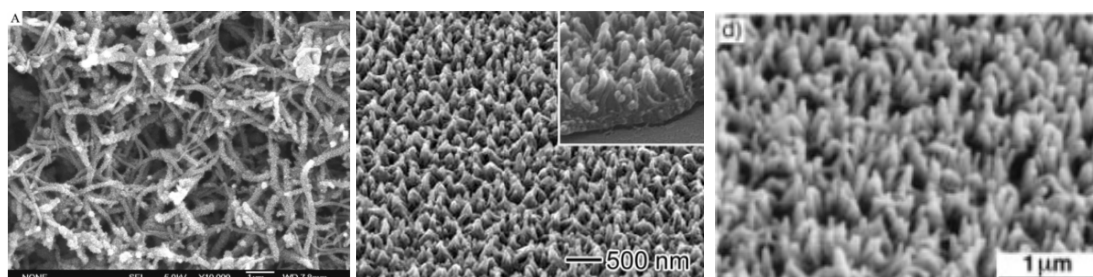


**Figure 1-13. Formation d'une nanostructure de PANi par auto-association des oligomères.**<sup>52</sup>

Différentes structures sont alors accessibles : nano- (micro-) sphères, films, nanotubes, nanofibres. Nous allons nous intéresser uniquement aux nanofibres en rapport direct avec le sujet principal de cette recherche.

Il existe différentes méthodes de synthèse de nanofibres de PANi par voie chimique : mélange rapide,<sup>2,53-56</sup> polymérisation interfaciale<sup>54,57-59</sup> et oxydation ménagée.<sup>60-62</sup> Dans tous les cas, la polymérisation implique la formation des oligomères et le paramètre essentiel pour la croissance des nanofibres est le pH de la solution en cours de réaction.<sup>47,51,52,8</sup> En effet, l'utilisation de l'acide sulfurique (fort) conduit à la formation de particules et sphères alors que la synthèse menée en présence d'acide acétique (faible) donne lieu à des nanofibres et nanotubes. Pour obtenir des nanofibres, il faut que les oligomères de PANi insolubles dans l'eau précipitent pour former les centres de croissance. Or, les acides forts sont capables de protoner les oligomères et les rendre hydrosolubles à l'inverse des acides faibles.

Quelle que soit la méthode de synthèse, les nanofibres obtenues ne sont pas alignées. Elles sont enchevêtrées sur la surface et forment une masse désordonnée (Figure 1-14a).<sup>63,64</sup> Toutefois, quelques travaux rapportent la synthèse de structures alignées (Figure 1-14b,c).<sup>45,65</sup>



(a)

(b)

(c)

**Figure 1-14. Nanostructures de PANi : a) enchevêtrées<sup>63</sup> ; b) ordonnées (synthèse chimique)<sup>65</sup> ; c) ordonnées (synthèse électrochimique)<sup>45</sup>.**

Chiou *et al.*<sup>64</sup> ont synthétisé des nanofibres désordonnées par polymérisation en milieu dilué (8 mM contre usuellement 0,4M). Le rapport monomère/oxydant a été également réduit jusqu'à 2:1 (contre 4:1). Ces valeurs de concentration et de rapport favorisent la formation d'un petit nombre de germes donc d'oligomères. Par la suite, la croissance de la nanostructure s'effectue dans les zones riches en monomère. Mais cette hypothèse implique l'existence de deux zones : l'une riche en monomère et à l'inverse, l'autre pauvre. En effet, dans une solution diluée, les molécules de monomère à proximité d'un site de croissance sont rapidement consommées appauvrissant ainsi la zone en monomère. En revanche, dans la polymérisation conventionnelle un grand nombre de centres de croissance se forme au même moment ce qui rend difficile la croissance unidimensionnelle.

Un autre article de Chiou *et al.*<sup>65</sup> montre des nanofibres de PANi alignées à la normale de la surface, phénomène qui serait lié à la température de synthèse. Les fibres désordonnées sont obtenues lorsque la polymérisation est conduite à la température ambiante (24°C) alors que des structures ordonnées se produisent à des températures comprises entre 0-5°C. Le diamètre de ces structures est de l'ordre de 20-40 nm, leur taille ~360 nm. Le défaut principal de ces structures orientées par rapport à celles non-orientées est le facteur de forme, rapport entre la longueur de la fibre et son diamètre, assez faible avec une longueur petite par rapport au diamètre.

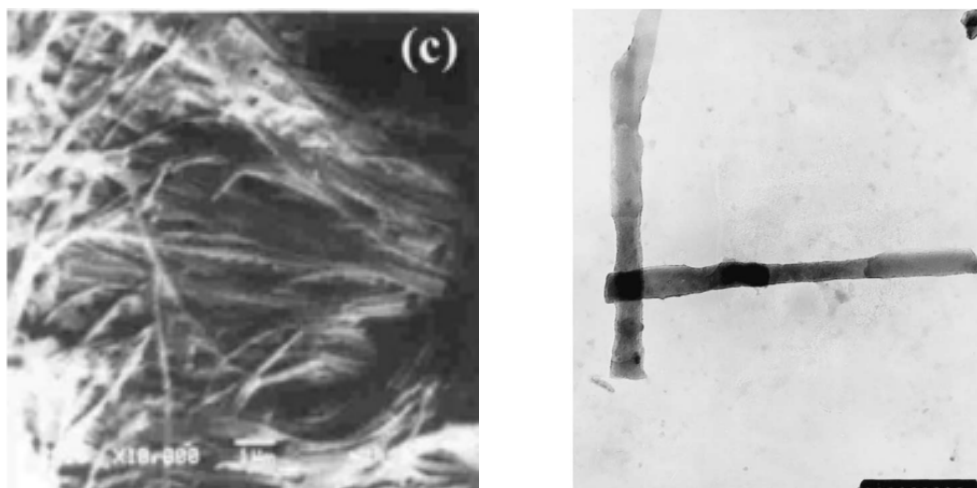
L'électropolymérisation est également utilisée pour l'obtention de nanostructures. Liang *et al.*<sup>44,45</sup> ont utilisé le dépôt galvanostatique de la PANi en utilisant différents matériaux comme électrodes de travail (Pt, Au, Si, C, SiO<sub>2</sub>). La particularité de leur méthode est la diminution progressive de la densité de courant. Plus précisément, le dépôt est amorcé à 0,08 mA/cm<sup>2</sup> pendant 30 min et se présente alors sous forme de

nanoparticules plutôt qu'une couche uniforme. Ensuite, la densité de courant est diminuée jusqu'à  $0,04 \text{ mA/cm}^2$  pendant 3h puis à  $0,02 \text{ mA/cm}^2$  également pendant 3h. Le résultat est la formation d'un « tapis » de nanofibres de PANi avec un diamètre moyen de 50-70 nm et une longueur proche de 800 nm. Les auteurs prouvent qu'à forte densité de charge, l'aniline se polymérise sous forme de particules qui ensuite jouent le rôle de sites de croissance. Néanmoins, aucune suggestion de mécanisme d'un tel comportement n'a été présentée. Il est possible que l'action d'une forte densité de courant est similaire à la concentration élevée de l'oxydant dans le cas de la polymérisation chimique ce qui rend la polyaniline granuleuse. Cette méthode, malgré sa simplicité, possède un inconvénient : le dépôt doit s'effectuer uniquement sur des surfaces conductrices. De plus, le temps de synthèse est très long, plus de 6 heures.

#### 1.3.1.2. Synthèse avec empreintes

Des nombreux travaux décrivent l'utilisation des empreintes pour la synthèse de nanostructures de polymères. Les empreintes sont des surfaces préformées qui permettent de mettre en forme le polymère lors de sa synthèse. En général, ce sont des membranes (en alumine anodique AAO ou en film polycarbonate perforé « track-etched ») dont le diamètre des pores est environ de 200 nm.<sup>49,50,8,66-68</sup> La membrane peut être plongée dans la solution ou fixée à une surface. La composition de la solution est la même que pour la synthèse sans empreintes. La synthèse électrochimique peut aussi être utilisée avec les empreintes.<sup>67</sup> Le polymère se forme dans les pores de la membrane et reproduit alors la géométrie de la membrane. Les structures ainsi obtenues sont parfaitement définies et homogènes en taille. Pour récupérer les fibres, la membrane est dissoute en milieu acide pour la membrane AAO ou par le chloroforme pour le polycarbonate. Les inconvénients de ce type de synthèse sont multiples.

Tout d'abord, le coût des membranes peut être assez élevé. De plus, l'étape de dissolution de la membrane et de la purification du produit rallonge le temps de préparation. Finalement, les nanofibres sont obtenues sous forme d'une masse (Figure 1-15). Une étape supplémentaire de dépôt sur une surface est alors nécessaire pour des applications spécifiques.

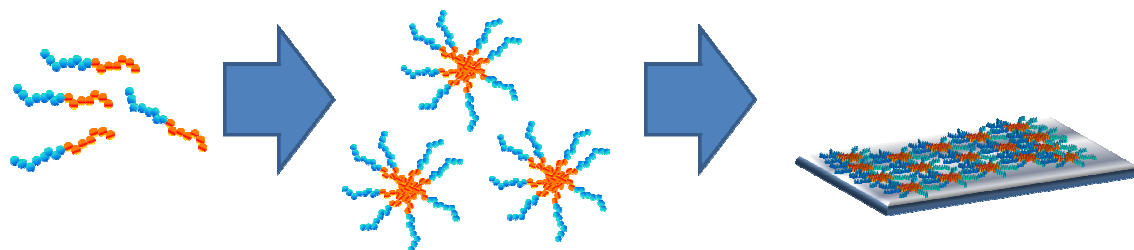


**Figure 1-15. Nanofibres de PANi obtenues avec la membrane AAO.<sup>50</sup>**

D'autres empreintes dites « réactives » de taille nanométrique sont aussi décrites. Pan *et al.*<sup>69</sup> ont montré la synthèse de nanotubes de PANi en utilisant des fils d'oxyde de manganèse comme empreintes dans un processus électrochimique. Ces fils d'oxyde de manganèse amorcent la polymérisation mais sont consommés lors de la polymérisation. Ainsi, le polymère reproduit leur forme donnant lieu à des nanotubes de polymère bien définis, rectangulaires en section. Ces empreintes peuvent être considérées comme des sites d'accroche car ils participent à l'amorçage de la polymérisation. Mais les structures polymère sont telles qu'elles sont grâce à la forme de fils de manganèse. Les surfaces pré-formées peuvent aussi être utilisées : les nanocomposites fibreux de PANi/TiO<sub>2</sub> destinés à la décomposition photocatalytique de molécules organiques ont été rapportés par Xiong *et al.*<sup>70</sup>

La diversité des empreintes inclue également les empreintes dites « molles ».<sup>71-73</sup> Ce sont des copolymères amphiphiles à blocs. Ce type de polymères est connu pour ses propriétés d'auto-association dans des solutions de solvant sélectif. Un solvant sélectif est un solvant qui est « bon » pour un bloc et « mauvais » pour un autre. Dans une telle solution, les copolymères amphiphiles s'auto-associent et forment des « micelles » de telle manière que les blocs « mauvais » soient à l'intérieur (cœur) et les blocs « bons » forment une couronne. Ces micelles sont capables de former une structure dense dont le schéma est présenté sur la Figure 1-16.



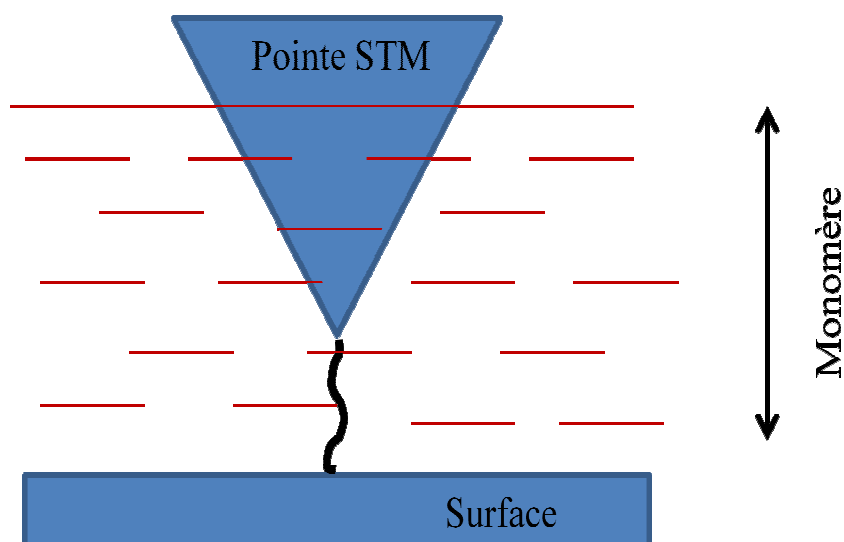


**Figure 1-16. Formation des empreintes « molles » par les copolymères amphiphiles.**

Il est possible ensuite d'extraire les « cœurs » par la rupture des liaisons entre les blocs pour former ainsi une structure poreuse qui ressemble à une membrane. La suite de la synthèse est identique à celle des membranes « dures » (AAO, polycarbonate). Cette méthode est assez compliquée en réalisation mais elle permet de contrôler finement le diamètre des pores et leur densité et par conséquent ceux des nanofibres. Un autre avantage est la possibilité de couvrir de grandes surfaces alors que les membranes « dures » sont limitées en taille à une dizaine de millimètres.

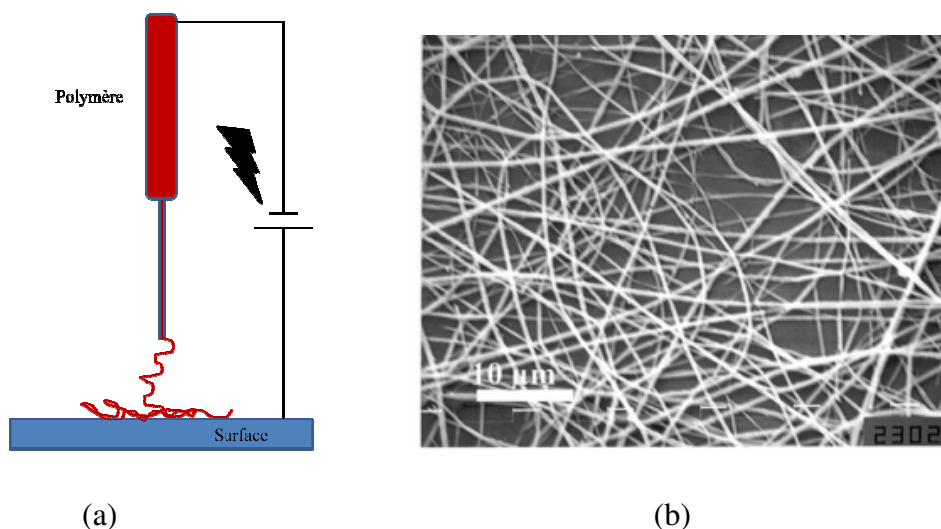
### 1.3.2. Synthèse physique

La synthèse physique consiste à former des nanostructures par des processus qui n'impliquent pas la polymérisation (ou combinés avec la polymérisation).<sup>60,74-81</sup> Un appareillage spécifique est alors nécessaire. He *et al.*<sup>74</sup> ont utilisé la polymérisation électrochimique sur une pointe de microscope STM (*Scanning Tunneling Microscope*) immergée dans la solution d'aniline. Un potentiel oxydant est appliqué entre la pointe et la surface, la formation du polymère se produit dans cet espace. Le diamètre de cette fibre est égal au diamètre de la pointe (Figure 1-17) et sa longueur est définie par la distance pointe-surface. Ensuite, la pointe est déplacée verticalement pour allonger la fibre et diminuer son diamètre.



**Figure 1-17. Schéma de synthèse de nanofibres de polymère par la polymérisation électrochimique sur la pointe STM.**<sup>74</sup>

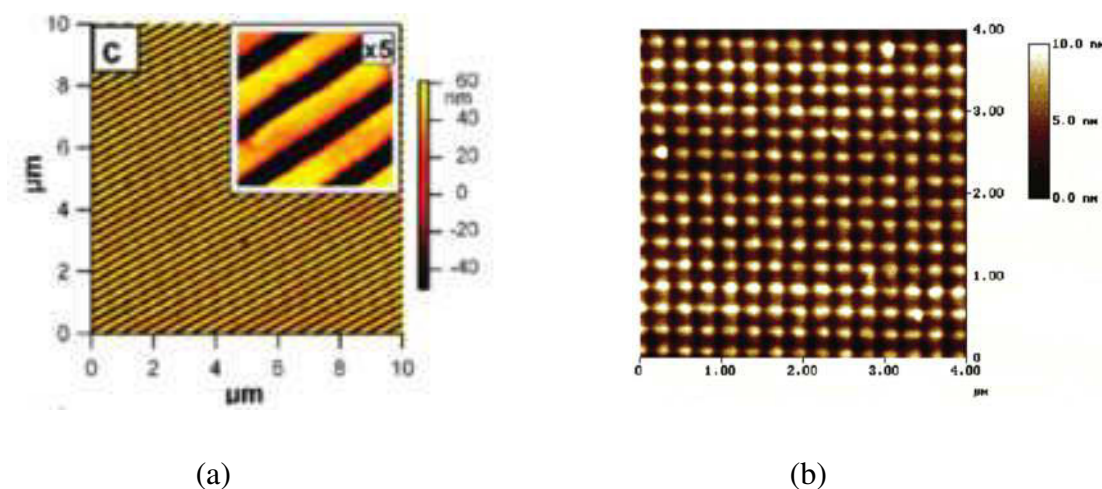
Cette méthode est intéressante car elle permet d'accéder à des nanofibres homogènes en longueur et en diamètre. De plus, leur structure chimique est bien définie. Une limitation majeure de cette technique est un faible rendement, les fibres étant formées une par une. Une autre méthode a été développée qui permet de couvrir des grandes surfaces. Cette méthode s'appelle *l'electrospinning* (angl. *electrostatic spinning*) et consiste à extruder une solution de polymère ou un polymère à l'état fondu à travers un orifice polarisé à une haute tension par rapport au substrat (Figure 1-18a). Les fibres se forment sous l'action des forces électrostatiques et sont précipitées sur une surface. Le solvant s'évapore rapidement ou la température chute si la synthèse se fait à l'état fondu. La longueur de la fibre peut atteindre quelques kilomètres et son diamètre varie entre 100 nm jusqu'à quelques microns.



**Figure 1-18. a) schéma de principe de l'électrospinning ; b) nanofibres obtenues par électrospinning.**<sup>76</sup>

Plusieurs travaux ont été publiés sur ce processus extrêmement simple et robuste, s'appliquant à tout type de polymère.<sup>76-79</sup> Cette méthode utilise le polymère synthétisé au préalable, ce qui est avantageux pour les polymères industriels (PE, PP, PET etc.). Mais l'inconvénient de ce type de synthèse est toujours le même : la formation d'une seule fibre à la fois qui se distribue de manière aléatoire sur la surface (Figure 1-18b).

D'autres techniques existent qui permettent d'obtenir des surfaces structurées, notamment la lithographie.<sup>75,80,81</sup> Dong *et al.*<sup>75</sup> ont utilisé le transfert d'empreinte à partir d'un tampon préformé et fabriqué par la lithographie par canon électronique vers une surface à l'aide de résine photorésistive. Hu *et al.*<sup>81</sup> ont proposé l'obtention des nanostructures par l'application directe d'un tampon sur le polymère à l'état liquide ou gonflé par solvant. Ces méthodes permettent l'obtention d'un motif assez simple (Figure 1-19a) composé de lignes de polymère espacées par des sillons.



**Figure 1-19. a) motif obtenu par lithographie ;<sup>81</sup> b) motif obtenu avec une grille de diffraction.<sup>80</sup>**

Une méthode simple a été rapportée par Zhang *et al.*<sup>80</sup> qui consiste à utiliser une grille de diffraction avec un diamètre des pores variable entre 6-70 nm. Cette grille est déposée sur un substrat et la solution de polymère est versée dessus. Après le durcissement du polymère, la grille est retirée et son motif est répliqué (Figure 1-19b). En plus de leur complexité, ces méthodes possèdent une autre limitation : la synthèse des structures de type fibrillaire (nanofibres, nanotubes) n'a pas été rapportée.

#### 1.4. Synthèse de nanostructures polymères par voie plasma froid

La synthèse par voie plasma présente plusieurs avantages comme l'absence de produits supplémentaires (acides, oxydants...) autres que le monomère, le dépôt sur un substrat de grandes dimensions et la rapidité. Une limitation est liée au modèle de croissance de ces couches minces par voie plasma. Les oligomères ne peuvent pas jouer le rôle de centres de croissance selon le mécanisme de polymérisation en solution décrit dans le paragraphe 1.3.1.1. Néanmoins, plusieurs travaux sont consacrés à l'obtention de polymères nanostructurés par voie plasma.<sup>10-12,82-88</sup> Il faut noter que les structures morphologique et chimique d'un polymère plasma sont très dépendantes de la configuration du réacteur utilisé et des conditions de dépôt (pression, puissance, fréquence). Ainsi, il est difficile de comparer les résultats des différents auteurs. La

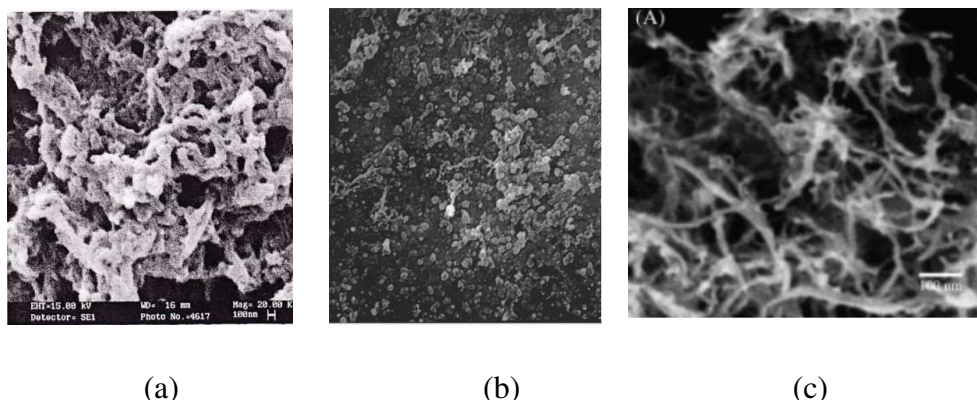
synthèse par plasma se divise en synthèse par polymérisation directe « bottom-up »<sup>10,11,83,86-88</sup> et par gravure « top-down ».<sup>12,13,89-93</sup>

#### 1.4.1. Synthèse par plasma « bottom-up »

Des nombreux travaux existent sur la synthèse de polymères structurés par voie plasma en général et de polyaniline notamment.<sup>10-12,82-88,94,95</sup> Cruz *et al.*<sup>82</sup> ont montré la surface de PANi de type « choux fleur ». Les auteurs mentionnent une température entre les électrodes aux alentours de 90°C et un temps de dépôt de 60 à 300 min. Néanmoins, les auteurs n'ont pas présenté l'évolution de la morphologie avec la durée de dépôt. Aucun mécanisme n'a été proposé par les auteurs pour étayer la formation de telles structures. Bhat *et al.*<sup>87</sup> ont montré une différence de morphologie de la PANi déposée sur le verre et sur le platine. Là encore, aucune suggestion de mécanisme n'est présentée. Des particules de taille 2-4 µm se forment sur les substrats en verre et des sphères poreuses de type « éponge » de 50 µm de diamètre sont déposées sur le platine. Dans les deux cas, la vitesse de dépôt est très élevée (500 nm/min). Toutefois, pour des temps de dépôt long (>6 min) la différence en morphologie n'est plus visible. Les surfaces décrites dans ces deux travaux sont structurées mais ne peuvent pas être considérées comme des nanostructures uni-dimensionnelles car leur forme ne correspond pas à la définition des structures uni-dimensionnelles : les paramètres « longueur » et « diamètre » ne sont pas applicables à ce type de morphologie.

Kumar *et al.*<sup>10</sup> ont injecté le monomère dans un réacteur RF par pulses de 10 ms. De plus, le plasma à couplage capacitif est aussi pulsé (F=290 kHz). Les auteurs montrent que la vitesse de dépôt croît avec l'augmentation du nombre des pulses à basse pression (13 Pa). En revanche, à des pressions plus élevées (24-40 Pa), l'augmentation du nombre de pulses conduit à la décroissance de la vitesse de dépôt. La structure synthétisée est de type « éponge » et est destinée à la détection de gaz NO<sub>2</sub> (Figure 1-20a). Malgré cette structure intéressante, ce travail n'évoque pas de mécanisme de formation de nanostructures et est focalisé sur leur application en détection de gaz. Cette même installation est également utilisée par Tamirisa *et al.*<sup>83</sup> sous des conditions similaires (pression 13-40 Pa, nombre de pulses 50-100) mais le matériau obtenu ressemble davantage à des sphères collées entre elles (Figure 1-20b). La raison de cette

différence entre les morphologies rapportées dans ces deux travaux reste ouverte aux discussions d'autant plus que les conditions expérimentales sont identiques.

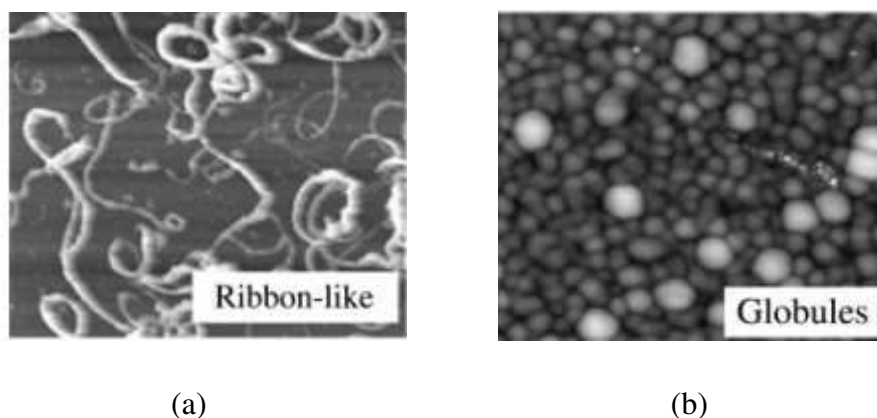


**Figure 1-20. PANi-plasma structurée a) Kumar *et al.*<sup>10</sup> ; b) Tamirisa *et al.*<sup>83</sup> ; c) Tiwari *et al.*<sup>11</sup>.**

Le travail de Tiwari *et al.*<sup>11</sup> présente des structures qui ressemblent beaucoup plus à des nanofibres. Les auteurs ont utilisé toujours le même réacteur (Figure 1-20c) et dans un domaine de pressions et de pulses similaires (13-40 Pa et 50-100 pulses). Nous estimons que toutes ces formations sont plutôt tridimensionnelles qu'unidimensionnelles et sont très similaires à celles synthétisées par voie chimique (Figure 1-14a). Chen *et al.*<sup>95</sup> ont étudié la polymérisation de l'hexafluoropropylène. La pression utilisée est de 187 Pa, valeur nettement supérieure aux valeurs précédentes (13-40 Pa). La morphologie observée est granuleuse avec une taille de grains de 0,2-0,5  $\mu\text{m}$ .

Les articles mentionnés dans ce paragraphe ne suggèrent pas de mécanisme de formation de ce type de nanostructures et ne présentent pas d'étude systématique d'influence de différents paramètres sur la morphologie, il est donc difficile d'évaluer les paramètres essentiels.

A l'inverse, Cicala *et al.*<sup>84</sup> et Gristina *et al.*<sup>85</sup> discutent du mécanisme de formation de structures similaires obtenues lors de la polymérisation de  $\text{C}_2\text{F}_4$ . La polymérisation s'effectue à 200 mTorr ( $\sim 27$  Pa) dans deux modes : CW (mode continu) et MD (mode pulsé). L'utilisation d'un mode pulsé (avec un *duty cycle* de 5%) rend possible la formation de *nuclei* sphériques de taille 80-500 nm s'agrégeant en ruban au fur et à mesure. Pour des temps plus longs (3 h), la topographie de surface prend une forme comme montré sur la Figure 1-21a.



**Figure 1-21. Morphologie de polymères plasma de type  $CF_x$  obtenus en mode MD avec *duty cycle* : a) 5% ; b) 50%**<sup>85</sup>

A partir de ces figures, il est possible de conclure que pour ce type de monomère la structure de surface est très dépendante du rapport cyclique (angl. *duty cycle*,  $dc$ ). Les auteurs<sup>84,85</sup> suggèrent que la formation des *nuclei* est liée à une diminution de pression négligeable entre *time-on* et *time-off* en mode MD (la vitesse de dépôt est ainsi plus petite) ce qui favorise la nucléation hétérogène. En effet, plus le *time on* est long, plus les *nuclei* sont grands. A  $dc=50\%$ , le film est granuleux avec un diamètre des grains d'environ  $1\ \mu m$  (Figure 1-21b). Lorsque le film est déposé en mode CW ( $dc=100\%$ ), la surface est lisse sans aucune morphologie particulière et dans ce cas, la chute de pression et donc la vitesse de dépôt pendant le *time-on* sont grandes ce que favorise la nucléation hétérogène.

Les nanostructures décrites dans le paragraphe précédent sont unidimensionnelles (pour  $dc=5\%$ ) mais ne sont pas perpendiculaires à la surface. Leur morphologie très enchevêtrée est similaire à celle de la PANi chimique et leur mécanisme de formation montre des points communs : participation des oligomères dans l'amorçage de la croissance.

#### 1.4.2. Synthèse par plasma « top-down »

La méthode de synthèse de nanofibres par plasma de gravure (dite « top-down ») est beaucoup utilisée sur les polymères.<sup>12,13,89-93</sup> Cette méthode consiste à graver la surface de matériaux de manière sélective grâce au bombardement de la surface par les

espèces présentes dans la phase plasma. En général, trois types de gravure sont distingués :

- Gravure chimique : bombardement du substrat par des espèces réactives ( $O_2$ ,  $CF_4$  etc.). Ces espèces réagissent avec la surface et produisent des molécules volatiles qui sont ensuite pompées hors du réacteur.
- Gravure physique : bombardement par des espèces non-réactives ( $Ar^+$ ). L'interaction de ces espèces avec la surface conduit à l'éjection des atomes de cette dernière. Ce processus est décrit en détail dans la section 1.2.3.
- Gravure par irradiation : troisième type de gravure se produisant grâce à l'irradiation du polymère, radiation UV présente dans n'importe quel type de plasma. Les molécules de surface se rompent sous l'effet de cette irradiation énergétique en formant des radicaux et des molécules volatiles.

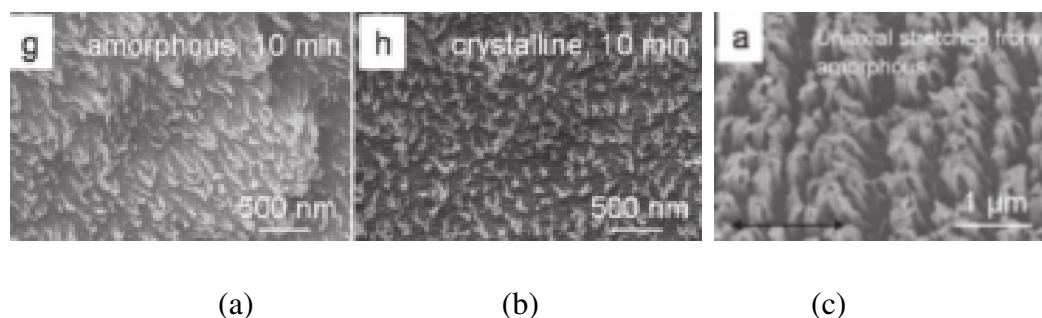
La gravure par irradiation coexiste et agit simultanément avec les gravures chimique ou physique. La sélectivité de la gravure peut être intrinsèque au matériau ou induite par le dépôt d'un masque. La première présente beaucoup plus d'intérêt que la deuxième car elle ne nécessite pas de traitement additionnel du substrat. De plus, elle permet d'obtenir des nanofibres de longueur allant jusqu'à  $1\mu m$ . L'inconvénient majeur est lié à la nature spécifique de ces matériaux. En effet, la sélectivité intrinsèque est caractéristique de matériaux cristallins et semi-cristallins. Dans la littérature, nous pouvons trouver des exemples de gravure du silicium<sup>96</sup> et de polymères semi-cristallins comme le polystyrène (PS),<sup>12</sup> le poly(éthylène téréphtalate) (PET),<sup>13,93</sup> poly(N-isopropyle acrylamide) (pNiPAM)<sup>97</sup> et poly(méthyle méthacrylate) (PMMA).<sup>92</sup>

Milella *et al.*<sup>12</sup> ont étudié le traitement du PS par plasma composé de mélange  $CF_4/O_2$ . La surface obtenue est très texturée mais les structures montrées ne peuvent pas être considérées comme des nanofibres. Les deux paramètres essentiels évoqués dans cet article sont la puissance de décharge et le temps de traitement. La hauteur et la densité de ces structures augmentent avec la croissance de la puissance. La croissance du temps de traitement conduit à l'augmentation de leur taille mais aussi à la diminution de leur densité sur la surface.

Wohlfart *et al.*<sup>13</sup> ont comparé l'effet du traitement par plasma d'oxygène du PET. Trois types d'échantillons ont été utilisés : semi-cristallin (35%), amorphe non-orienté, semi-cristallin orienté (44% de cristallinité) et commercial amorphe biorienté. Le



traitement par plasma a montré un comportement très similaire quel que soit le taux de cristallinité. Les nanofibres ont été formées sur tous les échantillons, la différence est dans leur orientation. Sur les échantillons non-orientés, la distribution des fibres est aléatoire alors que sur les orientés, les structures sont alignées perpendiculairement à la direction d'orientation (Figure 1-22).



**Figure 1-22. Nanofibres de PET obtenues par traitement plasma d'O<sub>2</sub> des échantillons : a) amorphe non-orienté ; b) cristallin non-orienté ; c) amorphe orienté<sup>13</sup>.**

Pour expliquer ces résultats, les auteurs<sup>13</sup> ont fait l'hypothèse que la sélectivité de gravure est liée à la dégradation plus rapide des parties amorphes du polymère par rapport aux cristallites. En effet, la perte de masse lors de la gravure est plus importante pour les échantillons amorphes. Cependant, la dégradation sélective dans l'échantillon amorphe s'explique par la cristallisation de la surface sous l'effet du plasma. Cette cristallisation se produit dans un polymère amorphe lorsqu'il est chauffé à une température proche de sa transition vitreuse ( $T_g$ ). Lors de ces expériences, les auteurs ont enregistré un échauffement du polymère jusqu'à 75°C, valeur proche de la  $T_g$  du PET. La réorganisation des chaînes de polymère rend possible la formation locale de cristallites qui agissent comme un masque pour la gravure. Cette hypothèse a été confirmée par les analyses DSC. Le travail de Tarrade *et al.*<sup>93</sup> a été effectué dans des conditions différentes (à savoir temps de traitement de 15 min contre 3h dans l'article précédent, débit d'oxygène 50 sccm contre 1 sccm). Les auteurs<sup>93</sup> ont trouvé des résultats proches avec le PET amorphe. Les évolutions observées sont proches de celles de Milella *et al.* : dépendance de la hauteur et de la densité des fibres avec la puissance et le temps de gravure.

Les méthodes décrites ci-dessus nécessitent la présence de zones ayant des densités supérieures à celle du reste du matériau. Par conséquent, les polymères totalement amorphes, qui ne sont pas capables de former des cristallites sous plasma ne

forment pas de fibres sous ces conditions. D'autres techniques doivent être développées. Une méthode assez simple a été développée par Fang *et al.*<sup>89</sup> Elle consiste à déposer un film métallique (avec une épaisseur de l'ordre de 10 nm) sur le polymère, quelle que soit sa nature. Il peut être déposé par évaporation ou par pulvérisation. Sous l'effet de la gravure par le mélange Ar/O<sub>2</sub>/CF<sub>4</sub> à 55°C dans le réacteur à couplage capacitif, le film s'agrége en nanoparticules métalliques qui agissent ensuite comme un masque. Le métal, ayant une densité supérieure à celle du polymère et ayant une structure cristalline, subit la gravure avec une vitesse nettement inférieure par rapport au polymère. Les auteurs<sup>89</sup> mentionnent que toutes les particules disparaissent après environ 20 secondes de traitement. Néanmoins, ce processus permet d'obtenir des nanofibres de polymère de longueur jusqu'à 10 µm avec la vitesse de 400 nm/min. Ce phénomène est attribué aux irrégularités qui sont apparues dans les premières secondes et qui continuent d'agir comme un masque. Cet article<sup>89</sup> mentionne que la nature du métal et du polymère n'influence pas la longueur et la densité des fibres. Seule l'épaisseur du film métallique définit leur densité en surface. Au-dessous de 1,5 nm, les fibres sont inhomogènes et peu nombreuses. Entre 1,5 nm et 5 nm, la densité augmente de manière linéaire avec l'augmentation de l'épaisseur du film métallique. Au-delà de 5 nm, la quantité de fibres est invariante par rapport à l'épaisseur du métal.

Une méthode similaire rapportée par Ko *et al.*<sup>90</sup> utilise le processus simultané de gravure-dépôt assisté par le métal. Le substrat (PET) est placé sur la cathode en acier inoxydable et exposé à un plasma d'oxygène. Le métal de la cathode est aussi pulvérisé et se dépose sur le substrat sous forme de nanoparticules. L'avantage de cette technique est la possibilité d'utiliser un même réacteur pour le dépôt de métal et la gravure du polymère. En plus, les particules de métal restent sur la surface du polymère pendant tout le processus (contrairement à l'article mentionné plus haut). Ainsi, il est possible de fabriquer des nanocomposites en utilisant le métal adapté aux applications visées.

Toutes les méthodes décrites dans cette section ont été utilisées sur les polymères « bulk » - échantillons fabriqués à partir de polymères industriels. Aucune mention de gravure de polymères plasma n'a été trouvée. Cela peut être dû à la structure amorphe spécifique de ces polymères et plus précisément à l'absence de chaînes linéaires. En outre, la gravure altère la structure chimique de la surface. En effet, le bombardement de chaînes de polymère par des espèces actives conduit à la rupture de chaînes et à la formation des radicaux. Ces derniers se recombinent avec l'oxygène de l'air avec la

formation de groupements hydroxy-, peroxy- et acides qui sont parfois indésirables dans la composition chimique du polymère final.

## **Conclusion**

La synthèse de nanofibres de polymère par voies chimique et physique est mise en œuvre et leur mécanisme est décrit en détail par plusieurs auteurs.<sup>8,9,74,76,77,98</sup> Pour la synthèse chimique, les oligomères formés en début de réaction jouent un rôle primordial dans la croissance des nanofibres. En revanche, l'obtention de nanofibres par voie vapeur est mal explorée due à des contraintes liées au modèle de croissance des couches. Certains travaux<sup>82,83</sup> rapportent la synthèse de nanofibres similaires aux nanoobjets chimiques mais ne donnent aucune suggestion sur le mécanisme de formation. Les paramètres du plasma étant très dépendants de l'architecture du réacteur, la recherche de paramètres essentiels doit être effectuée sur chaque réacteur ce qui rend difficile l'exploitation de résultats bibliographiques. En outre, les nanostructures rapportées ne sont pas unidimensionnelles car elles ne sont pas normales à la surface. Une seule méthode permettant de synthétiser des structures unidimensionnelles de polymères est la gravure par plasma. Elle est plus facilement adaptable aux différents types de réacteurs mais possède deux inconvénients :

- altération de la structure chimique de la surface ;
- absence de données bibliographiques sur son application aux polymères plasma.

L'action du premier point peut être diminuée par l'utilisation de gaz inertes tels que l'argon mais ne peut pas être supprimée totalement. Le deuxième point nécessite d'être exploré car cette voie permettant la synthèse du polymère et sa gravure dans une seule installation est prometteur.

## Références

1. Nicolas-Debarnot, D. & Poncin-Epaillard, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Anal. Chim. Acta* **475**, 1–15 (2003).
2. Kebiche, H., Debarnot, D., Merzouki, A., Poncin-Epaillard, F. & Haddaoui, N. Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods. *Anal. Chim. Acta* **737**, 64–71 (2012).
3. Mérian, T., Debarnot, D., Rouessac, V. & Poncin-Epaillard, F. Ammonia absorption study of pulsed-plasma polyaniline by quartz crystal microgravimetry and UV/vis spectrometry. *Talanta* **81**, 602–608 (2010).
4. Yogeswaran, U. & Chen, S.-M. A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material. *Sensors* **8**, 290–313 (2008).
5. Kim, B. H., Park, D. H., Joo, J., Yu, S. G. & Lee, S. H. Synthesis, characteristics, and field emission of doped and de-doped polypyrrole, polyaniline, poly(3,4 ethylenedioxythiophene) nanotubes and nanowires. *Synth. Met.* **150**, 279–284 (2005).
6. Merlo, J. A. & Frisbie, C. D. Field effect conductance of conducting polymer nanofibers. *J. Polym. Sci. Part B - Polym. Phys.* **41**, 2674 (2003).
7. Singh, V. *et al.* High thermal conductivity of chain-oriented amorphous polythiophene. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 384–390 (2014).
8. Konyushenko, E. N. *et al.* Polyaniline nanotubes: conditions of formation. *Polym. Int.* **55**, 31–39 (2006).
9. Chiou, N., Lee, L. J. & Epstein, A. J. Self-Assembled Polyaniline Nanofibers / Nanotubes. *Communications* **19**, 3589–3591 (2007).
10. Kumar, R., Singh, S. & Misra, A. . K. Development of NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Plasma Polymerized Nanostructure Polyaniline Thin Film. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **9**, 997–1006 (2010).
11. Tiwari, A. *et al.* Nanofibrous polyaniline thin film prepared by plasma-induced polymerization technique for detection of NO<sub>2</sub> gas. *Polym. Adv. Technol.* **21**, 615–620 (2010).
12. Milella, A. *et al.* Plasma Nanostructuring of Polymers: Different Routes to Superhydrophobicity. *Plasma Process. Polym.* **6**, 460–466 (2009).
13. Wohlfart, E. *et al.* Nanofibrillar Patterns by Plasma Etching: The Influence of Polymer Crystallinity and Orientation in Surface Morphology. *Macromolecules* **43**, 9908–9917 (2010).
14. Venables, J. A., Spiller, G. D. T. & Hanbücken, M. Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.* **47**, 399–459 (1984).
15. Martin, P. M. *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings*. **i**, (Elsevier Inc., 2010).
16. Zinke-Allmang, M., Feldman, L. C. & Grabow, M. H. Clustering on surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **16**, 377–463 (1992).
17. Zinke-Allmang, M. Phase separation on solid surfaces : nucleation, coarsening and coalescence kinetics. *Thin Solid Films* **346**, 1–68 (1999).
18. Reichelt, K. Nucleation and growth of thin films. *Vacuum* **38**, 1083–1099 (1988).
19. Robins, J. L. Thin film nucleation and growth kinetics. *Appl. Surf. Sci.* **33/34**, 379–394 (1988).
20. Gilmer, G. H., Huang, H. & Roland, C. Thin film deposition: fundamentals and modeling. *Comput. Mater. Sci.* **12**, 354–380 (1998).

21. Grabow, M. H. & Gilmer, G. H. Thin film growth modes, wetting and cluster nucleation. *Surf. Sci.* **194**, 333–346 (1988).
22. Harsdorff, M. Heterogeneous nucleation and growth of thin films. *Thin Solid Films* **90**, 1–14 (1982).
23. Ni, D. & Christofides, P. D. Dynamics and control of thin film surface microstructure in a complex deposition process. *Chem. Eng. Sci.* **60**, 1603–1617 (2005).
24. Marshall, T. C. & Stolzenburg, M. Estimates of cloud charge densities in thunderstorms. *J. Geophys. Res.* **103**, 19769–19775 (1998).
25. Knoll, G. F. *Radiation Detection and Measurement*. (John Wiley & Sons, Inc., 2000).
26. Schneider, J. C. & Bunker, T. A. Plasma Cutter With Integrated Air Compressor. (2001).
27. Schneider, J., Hutchinson, R. & Matus, T. Plasma Cutter For Auxiliary Power Output of a Power Source. (2001).
28. Church, L. L. & Matthews, W. T. Electric Arc Welder and Plasma Cutter. (2000).
29. Ishigaki, T., Moriyoshi, Y., Watanabe, T. & Kanzawa, A. Thermal plasma treatment of titanium carbide powders: Part II. In-flight formation of carbon-site vacancies and subsequent nitridation in titanium carbide powders during induction plasma treatment. *J. Mater. Res.* **11**, 2811–2824 (1996).
30. Massines, F., Sarra-Bournet, C., Fanelli, F., Naudé, N. & Gherardi, N. Atmospheric pressure low temperature direct plasma technology: Status and challenges for thin film deposition. *Plasma Process. Polym.* **9**, 1041–1073 (2012).
31. Yasuda, H. *Plasma Polymerization*. (Elsevier Science, 1985).
32. Debarnot, D., Mérian, T. & Poncin-Epaillard, F. Film Chemistry Control and Growth Kinetics of Pulsed Plasma-Polymerized Aniline. *Plasma Chem. Plasma Process.* **31**, 217–231 (2011).
33. Le-Quoc, H. Matériaux thermoélectriques du type Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Sn élaborés en couches minces par co-pulvérisation assistée par plasma. (2011).
34. Behrisch, R. *et al. Sputtering by particle bombardment*. (Springer-Verlag, 1981).
35. Thomann, A.-L., Rozenbaum, J. P., Brault, P., Andreazza-Vignolle, C. & Andreazza, P. Pd nanoclusters grown by plasma sputtering deposition on amorphous substrates. *Appl. Surf. Sci.* **158**, 172–183 (2000).
36. Brault, P., Thomann, A.-L. & Andreazza-Vignolle, C. Percolative growth of palladium ultrathin films deposited by plasma sputtering. *Surf. Sci.* **406**, L597–L602 (1998).
37. Vanecht, E., Binnemans, K., Seo, J. W., Stappers, L. & Fransaer, J. Growth of sputter-deposited gold nanoparticles in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 13565–13571 (2011).
38. Biederman, H. *et al.* Nanocomposite and nanostructured films with plasma polymer matrix. *Surf. Coatings Technol.* **211**, 127–137 (2012).
39. Peter, T. *et al.* Metal/polymer nanocomposite thin films prepared by plasma polymerization and high pressure magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* **205**, S38–S41 (2011).
40. Ramesh, G. V., Porel, S. & Radhakrishnan, T. P. Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2646–56 (2009).
41. Chen, Q. *et al.* Magnetron sputtering synthesis silver and organic PEO nanocomposite. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 5576–5578 (2008).

42. Bandgar, D. K., Khuspe, G. D., Pawar, R. C., Lee, C. S. & Patil, V. B. Facile and novel route for preparation of nanostructured polyaniline (PANi) thin films. *Appl. Nanosci.* **4**, 27–36 (2012).
43. Berti, F. *et al.* Quasi-monodimensional polyaniline nanostructures for enhanced molecularly imprinted polymer-based sensing. *Biosens. Bioelectron.* **26**, 497–503 (2010).
44. Liu, J. *et al.* Templateless assembly of molecularly aligned conductive polymer nanowires: a new approach for oriented nanostructures. *Chem. a Eur. J.* **9**, 604–611 (2003).
45. Liang, L., Liu, J., Windisch, C. F., Exarhos, G. J. & Lin, Y. Direct Assembly of Large Arrays of Oriented Conducting Polymer Nanowires. *Angew. Chem. Int. Ed* **41**, 3665–3668 (2002).
46. Wang, J., Wang, J., Zhang, X. & Wang, Z. Assembly of polyaniline nanostructures. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 84–87 (2007).
47. Zhang, D. & Wang, Y. Synthesis and applications of one-dimensional nanostructured polyaniline: An overview. *Mater. Sci. Eng. B* **134**, 9–19 (2006).
48. Zhang, H. *et al.* Preparation of nanostructured polyaniline and its super-amphiphilic behavior. *Macromol. Rapid Commun.* **29**, 68–73 (2008).
49. Pan, L. *et al.* Conducting polymer nanostructures: Template synthesis and applications in energy storage. *Int. J. Mol. Sci.* **11**, 2636–2657 (2010).
50. Wang, Z., Chen, M. & Li, H. Preparation and characterization of uniform polyaniline nano-fibrils using the anodic aluminum oxide template. *Mater. Sci. Eng. A* **328**, 33–38 (2002).
51. Stejskal, J., Sapurina, I. & Trchová, M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1420–1481 (2010).
52. Stejskal, J., Sapurina, I., Trchová, M., Konyushenko, E. N. & Holler, P. The genesis of polyaniline nanotubes. *Polymer (Guildf)*. **47**, 8253–8262 (2006).
53. Li, Y., Zheng, J.-L., Feng, J. & Jing, X.-L. Polyaniline micro-/nanostructures: morphology control and formation mechanism exploration. *Chem. Pap.* **67**, 876–890 (2013).
54. Laslau, C., Zujovic, Z. & Travas-Sejdic, J. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT). *Prog. Polym. Sci.* **35**, 1403–1419 (2010).
55. Li, D., Huang, J. & Kaner, R. B. Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications. *Acc. Chem. Res.* **42**, 135–45 (2009).
56. Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K. & Lee, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 783–810 (2009).
57. Abdolahi, A., Hamzah, E., Ibrahim, Z. & Hashim, S. Synthesis of Uniform Polyaniline Nanofibers through Interfacial Polymerization. *Materials (Basel)*. **5**, 1487–1494 (2012).
58. Huang, J., Virji, S., Weiller, B. H. & Kaner, R. B. Nanostructured polyaniline sensors. *Chem. a Eur. J.* **10**, 1314–1319 (2004).
59. Nobrega, M. M., Martins, V. L., Torresi, R. M. & Temperini, M. L. a. One-Step Synthesis, Characterization, and Properties of Emeraldine Salt Nanofibers Containing Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **118**, 4267–4274 (2014).
60. Long, Y.-Z. *et al.* Recent Advances in Synthesis, Physical Properties and Applications of Conducting Polymer Nanotubes and Nanofibers. *Prog. Polym. Sci.* **36**, 1415–1442 (2011).

61. Ahuja, T. & Kumar, D. Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications. *Sensors Actuators B Chem.* **136**, 275–286 (2009).
62. Zhang, X., Goux, W. J. & Manohar, S. K. Synthesis of Polyaniline Nanofibers by ‘Nanofiber Seeding’. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4502–4503 (2004).
63. Li, G., Jiang, L. & Peng, H. One-dimensional polyaniline nanostructures with controllable surfaces and diameters using vanadic acid as the oxidant. *Macromolecules* **40**, 7890–7894 (2007).
64. Chiou, N. R. & Epstein, A. J. Polyaniline nanofibers prepared by dilute polymerization. *Adv. Mater.* **17**, 1679–1683 (2005).
65. Chiou, N.-R., Lu, C., Guan, J., Lee, L. J. & Epstein, A. J. Growth and alignment of polyaniline nanofibres with superhydrophobic, superhydrophilic and other properties. *Nat Nano* **2**, 354–357 (2007).
66. Huczko, A. Template-based synthesis of nanomaterials. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **70**, 365–376 (2000).
67. Cao, Y. & Mallouk, T. E. Morphology of Template-Grown Polyaniline Nanowires and Its Effect on the Electrochemical Capacitance of Nanowire Arrays. *Chem. Mater.* **20**, 5260–5265 (2008).
68. Jackowska, K., Bieguński, A. T. & Tagowska, M. Hard template synthesis of conducting polymers: a route to achieve nanostructures. *J. Solid State Electrochem.* **12**, 437–443 (2008).
69. Pan, L. *et al.* Synthesis of polyaniline nanotubes with a reactive template of manganese oxide. *Adv. Mater.* **19**, 461–464 (2007).
70. Xiong, S., Wang, Q. & Xia, H. Template synthesis of polyaniline/TiO<sub>2</sub> bilayer microtubes. *Synth. Met.* **146**, 37–42 (2004).
71. Kuila, B. K., Nandan, B., Böhme, M., Janke, A. & Stamm, M. Vertically oriented arrays of polyaniline nanorods and their super electrochemical properties. *Chem. Commun.* 5749–5751 (2009). doi:10.1039/b912513b
72. Kuila, B. K. & Stamm, M. Fabrication of oriented polyaniline nanostructures using block copolymer nanotemplates and their optical, electrochemical and electric properties. *J. Mater. Chem.* **20**, 6086 (2010).
73. Lee, J. I. *et al.* Highly aligned ultrahigh density arrays of conducting polymer nanorods using block copolymer templates. *Nano Lett.* **8**, 2315–2320 (2008).
74. He, H. X., Li, C. Z. & Tao, N. J. Conductance of polymer nanowires fabricated by a combined electrodeposition and mechanical break junction method. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 811–813 (2001).
75. Dong, B. *et al.* Fabrication of high-density, large-area conducting-polymer nanostructures. *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1937–1942 (2006).
76. Frenot, A. & Chronakis, S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **8**, 64–75 (2003).
77. Doshi, J. & Reneker, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *J. Electrostat.* **35**, 151–160 (1995).
78. Bhardwaj, N. & Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnol. Adv.* **28**, 325–347 (2010).
79. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M. & Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **63**, 2223–2253 (2003).
80. Zhang, F., Nyberg, T. & Inganäs, O. Conducting Polymer Nanowires and Nanodots Made with Soft Lithography. *Nano Lett.* **2**, 1373–1377 (2002).

81. Hu, Z. *et al.* High-throughput fabrication of organic nanowire devices with preferential internal alignment and improved performance. *Nano Lett.* **7**, 3639–3644 (2007).
82. Cruz, G. J., Morales, J., Castillo-Ortega, M. M. & Olayo, R. Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization. *Synth. Met.* **88**, 213–218 (1997).
83. Tamirisa, P. A., Liddell, K. C., Pedrow, P. D. & Osman, M. A. Pulsed-plasma-polymerized Aniline Thin Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 1317–1325 (2004).
84. Cicala, G., Milella, A., Palumbo, F. & Favia, P. Morphological and structural study of plasma deposited fluorocarbon films at different thicknesses. *Diam. Relat. Mater.* **12**, 2020–2025 (2003).
85. Gristina, R. *et al.* Increasing cell adhesion on plasma deposited fluorocarbon coatings by changing the surface topography. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **88**, 139–149 (2009).
86. Sarma, B. K., Pal, A. R., Bailung, H. & Chutia, J. Extended Conjugation in Polyaniline Like Structure Prepared by Plasma Polymerization Suitable for Optoelectronic Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* **31**, 741–754 (2011).
87. Bhat, N. V. & Joshi, N. V. Structure and Properties of Plasma-Polymerized Thin Films of Polyaniline. *Plasma Chem. Plasma Process.* **14**, 151–161 (1994).
88. Lakshmi, G. B. V. S., Dhillon, A., Siddiqui, A. M., Zulfequar, M. & Avasthi, D. K. RF-plasma polymerization and characterization of polyaniline. *Eur. Polym. J.* **45**, 2873–2877 (2009).
89. Fang, H., Wu, W., Song, J. & Wang, Z. L. Controlled Growth of Aligned Polymer Nanowires. *J. Phys. Chem. C* **113**, 16571–16574 (2009).
90. Ko, T.-J., Oh, K. H. & Moon, M.-W. Plasma-Induced Hetero-Nanostructures on a Polymer with Selective Metal Co-Deposition. *Adv. Mater. Interfaces* **2**, n/a–n/a (2015).
91. Gogolides, E. *et al.* Controlling Roughness: From etching to nanotexturing and plasma directed organization on organic and inorganic materials. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, (2011).
92. Tsougeni, K., Vourdas, N., Tserepi, a., Gogolides, E. & Cardinaud, C. Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: From stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces. *Langmuir* **25**, 11748–11759 (2009).
93. Tarrade, J. *et al.* Texturation and superhydrophobicity of polyethylene terephthalate thanks to plasma technology. *Appl. Surf. Sci.* **292**, 782–789 (2014).
94. Sutar, D. S. *et al.* Preparation of nanofibrous polyaniline films and their application as ammonia gas sensor. *Sensors Actuators B Chem.* **128**, 286–292 (2007).
95. Chen, R., Gorelik, V. & Silverstein, M. S. Plasma polymerization of hexafluoropropylene: Film deposition and structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **56**, 615–623 (1995).
96. Sainiemi, L. *et al.* Non-reflecting silicon and polymer surfaces by plasma etching and replication. *Adv. Mater.* **23**, 122–126 (2011).
97. Vrlic, T. *et al.* Elaboration of nano-structured grafted polymeric surface. *J. Colloid Interface Sci.* **362**, 300–310 (2011).
98. Ciric-Marjanovic, G. *et al.* Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes / Zeolite Nanocomposite Synthesis and Characterization of Conducting Self-Assembled Polyaniline Nanotubes / Zeolite Nanocomposite. *J. Phys. Chem. B* **113**, 7116–7127 (2009).



99. Yasuda, H. & Hirotsu, T. Critical evaluation of conditions of plasma polymerization. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **16**, 743–759 (1978).
100. Mérian, T. Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz , l'ammoniac. (2009).
101. Wang, J., Neoh, K. G., Zhao, L. & Kang, E. T. Plasma polymerization of aniline on different surface functionalized substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **251**, 214–24 (2002).
102. Gong, X., Dai, L., Mau, A. W. H. & Griesser, H. J. Plasma-Polymerized Polyaniline Films : Synthesis and Characterization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **36**, 633–643 (1998).
103. Libert, J., Cornil, J., dos Santos, D. A. & Brédas, J. L. From neutral oligoanilines to polyanilines: A theoretical investigation of the chain-length dependence of the electronic and optical properties. *Phys. Rev. B* **56**, 8638–8650 (1997).
104. Evans, J. C. The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND<sub>2</sub>. *Spectrochim. Acta* **16**, 428–442 (1960).
105. Paterno, L. G., Manolache, S. & Denes, F. Synthesis of polyaniline-type thin layer structures under low-pressure RF-plasma conditions. *Synth. Met.* **130**, 85–97 (2002).
106. Michel, M. *et al.* Atmospheric plasma deposition: A new pathway in the design of conducting polymer-based anodes for hydrogen fuel cells. *Fuel Cells* **10**, 932–937 (2010).
107. Golczak, S., Kancierzewska, A., Fahlman, M., Langer, K. & Langer, J. J. Comparative XPS surface study of polyaniline thin films. *Solid State Ionics* **179**, 2234–2239 (2008).
108. Yue, J. & Epstein, A. J. XPS Study of Self-Doped Conducting Polyaniline and Parent Systems. *Macromolecules* **24**, 4441–4445 (1991).
109. Jousseau, V., Morsli, M. & Bonnet, a. XPS study of aged polyaniline films. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 3730–3736 (2003).
110. Jousseau, V., Morsli, M., Bonnet, a. & Lefrant, S. X-ray photoelectron spectroscopy of conducting polyaniline and polyaniline-polystyrene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 1209–1214 (1998).
111. Yasuda, H., Hirotsu, T. & Olf, H. G. Polymerization of organic compounds in an electrodeless glow discharge. X. Internal stress in plasma polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 3179–3184 (1977).
112. Hopcroft, M. A., Nix, W. D. & Kenny, T. W. What is the Young's Modulus of Silicon? *J. Microelectromechanical Syst.* **19**, 229–238 (2010).
113. Reiter, G. *et al.* Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting. *Nat. Mater.* **4**, 754–758 (2005).
114. Gabriele, S. *et al.* Viscoelastic Dewetting of Constrained Polymer Thin Films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 3022–3030 (2006).

# **Chapitre 2. Techniques Expérimentales**

## SOMMAIRE

2.1.	Synthèse de la polyaniline.....	47
2.1.1.	Préparation des substrats .....	47
2.1.2.	Description du réacteur et dépôt.....	47
2.2.	Analyse de dépôt .....	50
2.2.1.	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.....	50
2.2.2.	Spectroscopie Ultraviolet-Visible .....	53
2.2.3.	Spectroscopie de photoélectrons X .....	55
2.2.4.	Microscopie à force atomique .....	57
2.2.5.	Profilométrie de contact .....	59
2.2.6.	Microscopie électronique à balayage .....	60
2.2.7.	Spectroscopie X dispersive en énergie (EDS ou EDX) .....	62
2.2.8.	Test des films de la polyaniline sous ammoniac .....	63
2.2.9.	Mesure de la température du substrat lors du dépôt.....	66

## 2.1. Synthèse de la polyaniline

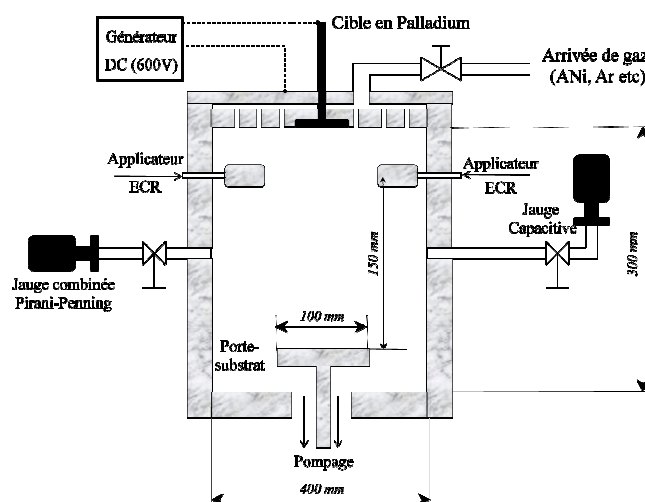
### 2.1.1. Préparation des substrats

Les substrats utilisés dans le travail présenté sont de 3 types : le silicium monocristallin pour les mesures de profilométrie, AFM, XPS, les lamelles de verre de microscope pour la spectroscopie UV-Vis, les pastilles de bromure de potassium pour la spectroscopie FT-IR. Les deux premiers types de substrats ont été préparés de manière identique c'est pourquoi nous allons décrire ici uniquement la procédure utilisée pour le silicium. La préparation des pastilles de KBr sera décrite dans la partie dédiée à la spectroscopie infrarouge.

Le substrat de silicium (3", poli d'une face, dopé Sn, *Siltronix*) a été découpé en carrés de taille 5x5 mm environ à l'aide d'une pointe diamant. Ces carrés et les lamelles de verre sont placés dans un bécher avec de l'éthanol qui, lui, est placé dans le bain ultrasons pour 10 min. Après, ils sont rincés avec de l'acétone, de l'éthanol, et finalement avec de l'eau distillée. Leur surface est séchée par le flux de l'air comprimé. Ensuite, ils sont placés dans un cristalliseur et immergés dans la solution Piranha à 80°C environ. Cette solution se compose de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%, *Sigma-Aldrich*) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%, *Sigma-Aldrich*) en proportion 3 : 1. L'eau oxygénée se décompose en oxygène atomique qui est un oxydant très fort et qui élimine toute pollution organique de la surface. Après 15 min de réaction les substrats sont enlevés et rincés abondamment avec de l'eau distillée et séchés avec de l'air comprimé. Ils sont stockés dans les boîtes fermés. Avant utilisation, ils sont irradiés par de la lumière UV à très forte intensité pendant 10 min.

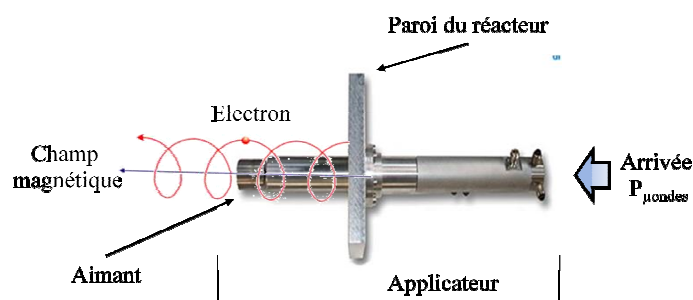
### 2.1.2. Description du réacteur et dépôt

Le réacteur utilisé pour ce travail (Boréal Plasmas 7050) est présenté sur la Figure 2-1. Il est composé d'un tube en acier inoxydable (d=400 mm, L=300 mm) munie de 12 applicateurs de résonance électronique cyclotronique (ECR).



**Figure 2-1. Schéma du réacteur Boréal Plasmas 7050 à sources distribuées**

Ces applicateurs représentent des guides d'ondes équipés par des aimants constants (875 Gauss) aux extrémités. Les électrons accélérés par les micro-ondes prennent une trajectoire hélicoïdale dans le champ magnétique constant de l'aimant due à la force Lorentzienne (Figure 2-2).



**Figure 2-2. Applicateur ECR**

La superposition du champ électromagnétique à haute fréquence ( $\mu$ -ondes) avec le champ magnétique statique de l'aimant augmente l'efficacité de l'excitation et permet d'amorcer un plasma de forte énergie à des pressions très basses (0,01 Pa).

Le pompage du réacteur se fait par les deux pompes : une pompe sèche (Adixen ACP28G) et une pompe turbomoléculaire (Adixen ATH-300i). Les deux pompes sont équipées avec des purges de gaz afin d'éviter la condensation des vapeurs à l'intérieur. Elles assurent le niveau du vide allant jusqu'à  $10^{-4}$  Pa et sont connectées à l'enceinte du réacteur par un système « by-pass ». Ce système permet la remise à l'air du réacteur sans arrêt de la pompe turbo. La pression est mesurée par deux jauges dont une de type combinée Pirani-cathode froide (Pfeiffer PKR 251 avec la gamme de mesure 100 kPa –

$10^{-7}$  Pa) et l'autre capacitive (Pfeiffer CCR 364 travaillant dans la gamme 100 Pa –  $10^{-2}$  Pa). La première jauge permet de mesurer la pression sur toute la durée du pompage, par contre elle n'est pas utilisable avec des gaz de dépôt à cause de son mode de fonctionnement (formation du dépôt sur la cathode). Pour cette raison, elle doit être isolée par une vanne avant l'introduction du gaz de dépôt. La deuxième, quant à elle, possède une meilleure résolution et n'est pas sensible au type de gaz utilisé. Cette jauge permet de suivre la pression du gaz de travail lors du dépôt. Néanmoins, elle est équipée aussi avec une vanne d'isolation pour protéger la membrane lors de la remise à l'air du réacteur. Les deux jauges sont connectées au boîtier électronique Adixen ACM2000 qui effectue la lecture des données.

L'introduction du gaz de travail se fait par le couvercle de type « douche » qui distribue le gaz de manière homogène sur tout le volume. Le tuyau d'arrivée du gaz est équipé d'une vanne à trois voies dont les positions permettent soit de la fermer complètement, soit d'utiliser du gaz (de type Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> etc), soit du précurseur liquide contenu dans un tube en verre. Le débit de gaz est contrôlé par deux débitmètres (Brooks SLA5850S) thermiques. Le pilotage de ces débitmètres s'effectue par le boîtier électronique Brooks Model 0254. Il offre la possibilité d'imposer le débit de chaque gaz ainsi que le rapport des gaz dans un mélange.

Avec ce réacteur, il est possible d'effectuer du dépôt par PE-CVD mais aussi du dépôt PE-PVD (pulvérisation de métaux). Pour cela, le couvercle contient des compartiments pour installer des cibles métalliques. Au total 7 cibles peuvent être installées (une avec 50 mm de diamètre au centre et 6 avec 60 mm de diamètre sur la circonférence). Les cibles sont refroidies par la circulation d'eau et peuvent recevoir un potentiel négatif jusqu'à -600 V chacune. Ce potentiel est généré par un générateur du courant direct TDK-Lambda GEN600. Les ions positifs présents dans la phase plasma sont attirés par ce potentiel vers les cibles ce que provoque l'éjection des atomes du métal et leur dépôt sur le substrat.

Le substrat est déposé sur le porte-substrat qui se situe à 50 mm du bas du réacteur et 150 mm environ de l'axe des applicateurs. Dans cette configuration le substrat se trouve hors de la phase plasma ce qui limite l'action des espèces actives présentes dans plasma sur la couche en croissance. Le porte-substrat est refroidi par la

circulation d'eau et peut être également polarisé avec du potentiel négatif pour la gravure à l'aide du même générateur utilisé pour polariser les cibles.

Le plasma est généré par un générateur Sairem GMP20KED qui produit des micro-ondes avec une fréquence de 2.45 GHz et travaillant dans la gamme de puissances 60 W – 2000 W. Il possède une entrée de type BNC pour la connexion d'un générateur RF (Hewlett-Packard 33120a) qui donne la possibilité de travailler en plasma pulsé. La puissance est délivrée vers les applicateurs par le biais d'un diviseur. La puissance réfléchie doit être minimisée sur chaque applicateur séparément.

Pour le dépôt de PANi l'aniline liquide est introduite dans un tube en verre. Ce tube est connecté au réacteur à travers d'une vanne à trois voies. Le tube est placé dans un bain à 40°C. Le réacteur est pompé à  $5 \times 10^{-3}$  Pa de vide ultime mesuré par la jauge combinée. Ensuite, la vanne de jauge combinée est fermée et la vanne à trois voies est ouverte en position « liquide ». L'aniline s'évapore sous l'effet du vide et la vapeur s'introduit dans le réacteur. Une fois la pression stabilisée (mesurée par la jauge capacitive), le plasma est lancé. Après l'arrêt du dépôt la vanne à trois voies est fermée et le réacteur est remis à l'air. Les échantillons sont placés dans les boîtes fermées.

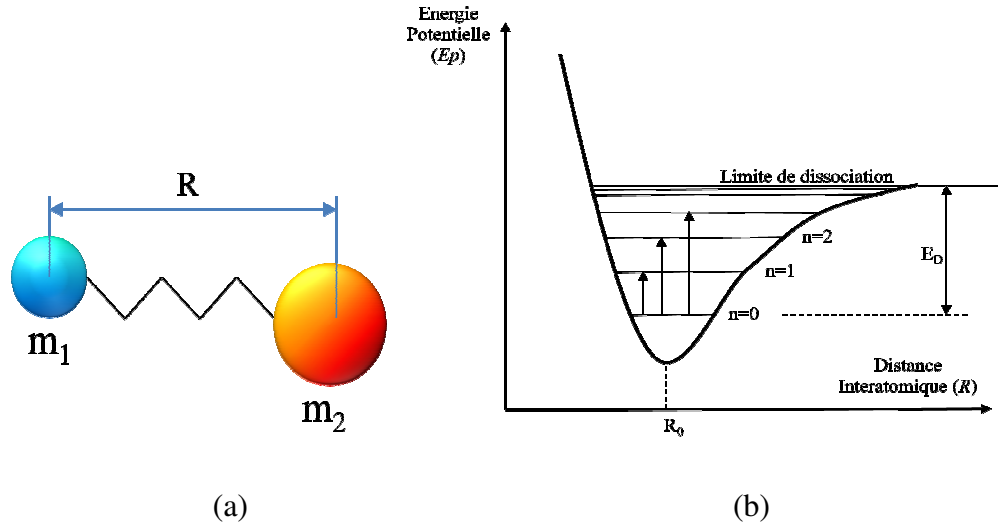
Pour le dépôt PVD le réacteur a été pompé à  $5 \times 10^{-3}$  Pa de vide ultime (mesuré par la jauge combinée). Le potentiel souhaité a été appliqué à la cible. Ensuite, la vanne de jauge combinée a été fermée et la vanne à trois voies a été ouverte en position « gaz ». Le débit de gaz a été contrôlé par les débitmètres. Une fois la pression stabilisée (mesurée par la jauge capacitive), le plasma a été lancé. Après l'arrêt du dépôt la vanne à trois voies a été fermée et le réacteur a été remis à l'air. Les échantillons ont été placés dans les boîtes fermées.

## **2.2. Analyse de dépôt**

### **2.2.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier**

La Spectroscopie Infrarouge (dite aussi « vibrationnelle ») permet d'identifier les différentes modes de vibration des molécules. Ces vibrations nécessitent peu d'énergie, par conséquent, la gamme des longueurs d'onde utilisées se situe loin sur le

spectre électromagnétique (Figure 2-5). Pour comprendre le principe utilisé dans la spectroscopie infrarouge, nous allons imaginer une molécule diatomique dont l'énergie potentielle dépend de la distance interatomique et est décrite par la courbe de Morse (Figure 2-3).



**Figure 2-3. a) Modèle d'une molécule diatomique en termes d'oscillateur mécanique; b) Energie potentielle d'une molécule diatomique en fonction de la distance interatomique (courbe de Morse)**

L'énergie de ce système s'exprime par la formule utilisée également pour les oscillateurs harmoniques :

$$E = \frac{1}{2} k (R - R_0)^2$$

où  $k$  est la constante de raideur de la liaison chimique. Cet oscillateur, lorsqu'il est isolé, est décrit comme une particule avec une masse « réduite », soit :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$

où  $\mu$  est la masse réduite,  $m_A$  et  $m_B$  sont les masses de deux atomes. Il est important de noter que cette masse est caractérisée par sa position  $R$  (distance internucléaire) par rapport au centre d'inertie. La conservation d'énergie s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} k r^2$$

Sa dérivée par rapport au temps est :



$$(\mu\ddot{r} + kr)\dot{r} = 0$$

Pour le système hors équilibre ( $\dot{r} \neq 0$ )

$$\mu\ddot{r} + kr = 0$$

La solution est :

$$r = A \cos(\omega t + \varphi)$$

où  $\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ . Donc  $v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$  (loi de Hooke). Ces formules montrent que la fréquence d'oscillation du système dépend de sa masse réduite et de la constante de raideur (force de la liaison). La mécanique quantique stipule que le quantum d'énergie absorbé ou émis a toujours une seule fréquence, donnée par la loi de Hooke. Ces fréquences, absorbées par une molécule, permettent d'identifier différentes constantes de raideur présentes dans cette molécule et donc de déduire la nature chimique de chaque liaison.

Pour présenter le spectre Infrarouge souvent les nombres d'ondes (nombre d'onde= $\lambda^{-1}$ ) sont utilisés au lieu de longueurs d'ondes car ils sont directement liés à la différence entre les niveaux vibrationnels. La technique utilisée est la spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier. La différence est liée à l'absence du monochromateur (Figure 2-4). À sa place un interféromètre est utilisé. Le signal enregistré est alors un interférogramme qui subit une transformée de Fourier pour obtenir le spectre conventionnel.

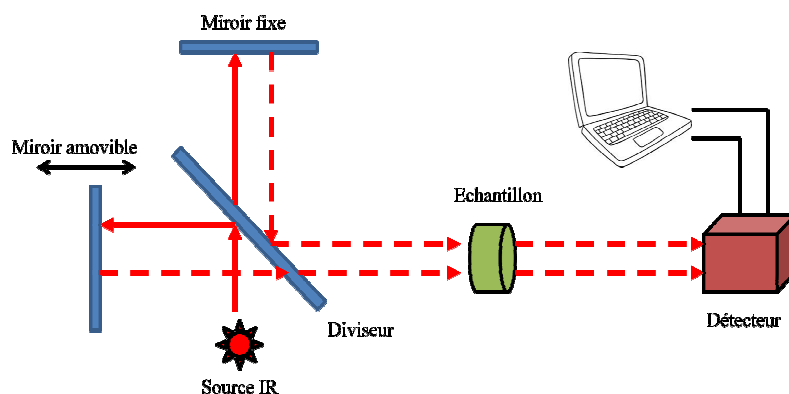
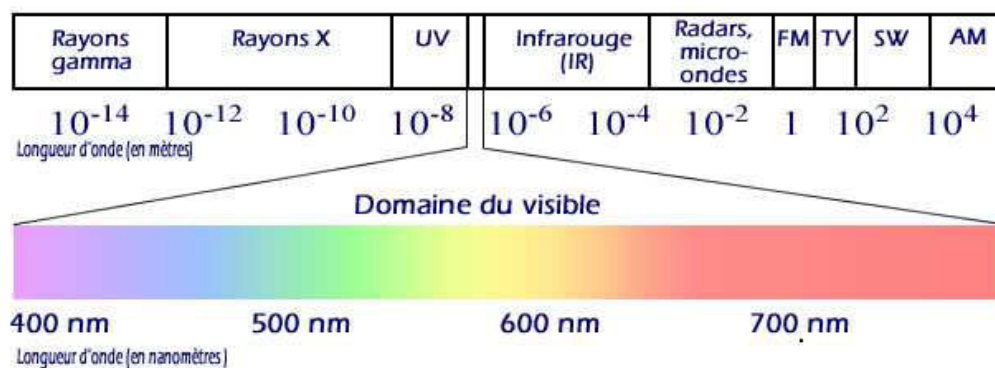


Figure 2-4. Schéma du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier

Le spectromètre utilisé dans ce travail est de marque Bruker IFS66 avec la source Globar ( $400\text{-}7000\text{ cm}^{-1}$ ) et le détecteur DTGS (Sulfate de Triglycine Deutérée). Les spectres sont enregistrés sur les pastilles de KBr (99,99%, *Sigma-Aldrich*, 100 mg pressés sous 12 tonnes pendant 3 minutes, diamètre 10 mm, moule en acier inoxydable *Eurolabo*) en mode transmission. La gamme de mesure est  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , résolution  $2\text{ cm}^{-1}$ , 32 scans. Les corrections effectuées sur les spectres incluent la correction polynomiale de ligne de base et la correction de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ .

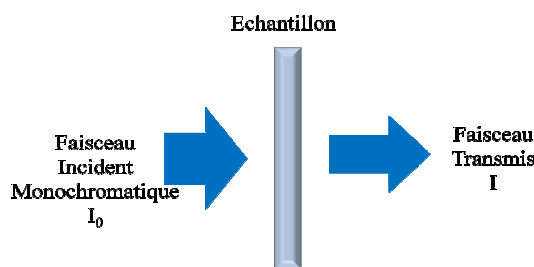
### 2.2.2. Spectroscopie Ultraviolet-Visible

Le principe de fonctionnement de cette technique repose sur la propriété des molécules d'absorber des longueurs d'onde spécifiques. Ces longueurs sont déterminées par la structure électronique de la molécule examinée. Ce type de spectroscopie utilise des énergies importantes et met en jeu les transitions électroniques. Le domaine de longueurs d'onde utilisé s'étend de 200 à 800 nm, soit de proche-UV jusqu'à visible rouge (Figure 2-5).



**Figure 2-5. Spectre électromagnétique.**

Le principe de mesure d'absorption est décrit par la loi Beer-Lambert. Cette loi établit la relation entre l'intensité de la lumière incidente  $I_0$  et celle transmise  $I$  (Figure 2-6).



**Figure 2-6. Visualisation de la loi Beer-Lambert.**

Cette relation s'écrit comme suivante :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon lc$$

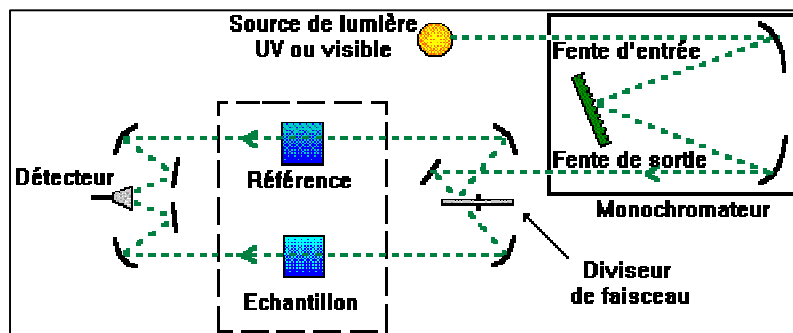
où  $\log(I_0/I)$  l'absorbance,  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction molaire (caractéristique de la substance étudiée),  $l$  est la longueur de traversée (épaisseur de l'échantillon),  $c$  est la concentration des espèces absorbantes. Ce calcul se fait pour chaque longueur d'onde. Le résultat est un spectre avec les pics aux longueurs d'onde absorbées. La position du maximum correspond à une transition électronique. Ces transitions correspondent au passage des électrons des orbitales moléculaires liantes et non-liantes remplies vers des orbitales moléculaires antiliantes non-remplies. La longueur d'onde d'absorption est déterminée par la nature des orbitales ( $\sigma$ ,  $\pi$ ,  $n$ ).

La transition  $\sigma\text{-}\sigma^*$  nécessite beaucoup d'énergie à cause de la grande stabilité de ces liaisons. Elle se situe dans la zone  $\lambda=130$  nm environ et donc hors gamme de mesure. La transition  $n\text{-}\pi^*$  est caractéristique pour les molécules avec un hétéroatome porteur de doublets électroniques libres dans un système insaturé. Le passage  $n\text{-}\sigma^*$  est possible dans les alcools, les éthers, les amines comportant des hétéroatomes. Pour les molécules avec une double liaison isolée les bandes caractéristiques se situent dans la région 165-200 nm et correspondent aux transitions  $\pi\text{-}\pi^*$ .

La position du maximum est influencée par des nombreux facteurs. Par exemple, la présence des substituants dans le groupe chromophore (groupe absorbant) provoque le déplacement bathochrome (vers des  $\lambda$  plus grandes) du maximum. La présence d'une conjugaison et sa longueur a le même effet. Les conjugaisons facilitent les transitions électroniques ce que se traduit par le rapprochement des niveaux

d'énergies. Ainsi, en étudiant le spectre UV-Vis d'un composé, il est possible de déduire la présence de certains groupements chimiques et leur structure électronique.

Le schéma général de l'appareil est présenté ci-dessous (Figure 2-7).



**Figure 2-7. Schéma général de spectromètre UV-Vis.**

La source émet de la lumière polychromatique et le monochromateur sert à choisir une longueur d'onde spécifique. Après le faisceau passe par le diviseur. Il divise le faisceau initial en 2 faisceaux cohérents. Un (référence) va traverser le témoin, l'autre traverse l'échantillon. A la sortie, les deux faisceaux arrivent vers le détecteur qui les collecte et transmet les deux signaux vers l'ordinateur qui effectue les calculs selon la loi de Beer-Lambert et trace le spectre.

Le spectromètre utilisé est Varian Cary 100, piloté par le logiciel Cary WinUV. Il possède deux lampes : une lampe de deutérium (assure les longueurs d'onde 200-340 nm) et une lampe de tungstène (340-900 nm). Les mesures ont été prises dans la gamme des longueurs d'ondes de 200 à 800 nm, le temps de scan a été fixé à 600 s.

### 2.2.3. Spectroscopie de photoélectrons X

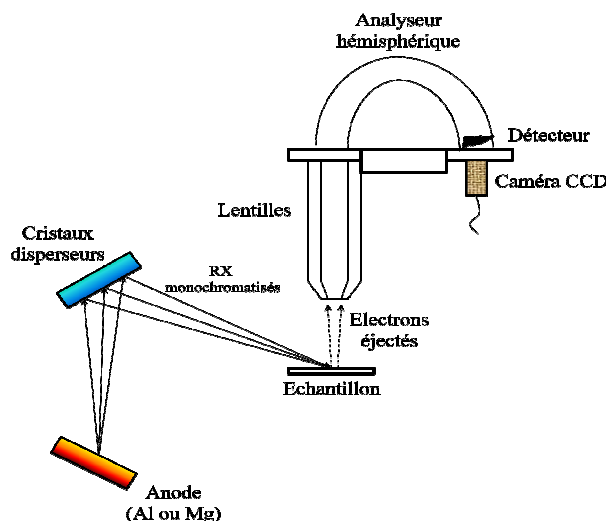
La spectroscopie de photoélectrons X consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis du matériau sous l'effet de l'irradiation par les photons X. L'énergie de la liaison chimique est donnée par la relation

$$E_B = h\nu - E_c$$

où  $E_B$  – énergie de la liaison,  $h\nu$  – énergie des photons X incidents,  $E_c$  – énergie cinétique mesurée. Ainsi, l'énergie cinétique d'électron émis est spécifique pour un atome et dépend de son environnement chimique. L'analyse de cette énergie permet

d'identifier et de quantifier chaque élément (sauf l'hydrogène et l'hélium qui possèdent une seule couche) et chaque liaison chimique présente dans le composé étudié.

Le faisceau de photons X est généré par une anode (en aluminium ou en magnésium) et est monochromatisé par les cristaux disperseurs (Figure 2-8).



**Figure 2-8. Schéma de mesure XPS**

Les rayons X concentrés sur la surface provoquent l'éjection des photoélectrons de la surface qui seront par la suite focalisés par des lentilles. La résolution en énergie est assurée par un analyseur hémisphérique. Les électrons ayant une énergie donnée passent par la courbure de l'analyseur et arrivent vers le détecteur tandis que ceux avec des énergies supérieures ou inférieures sont éliminés.

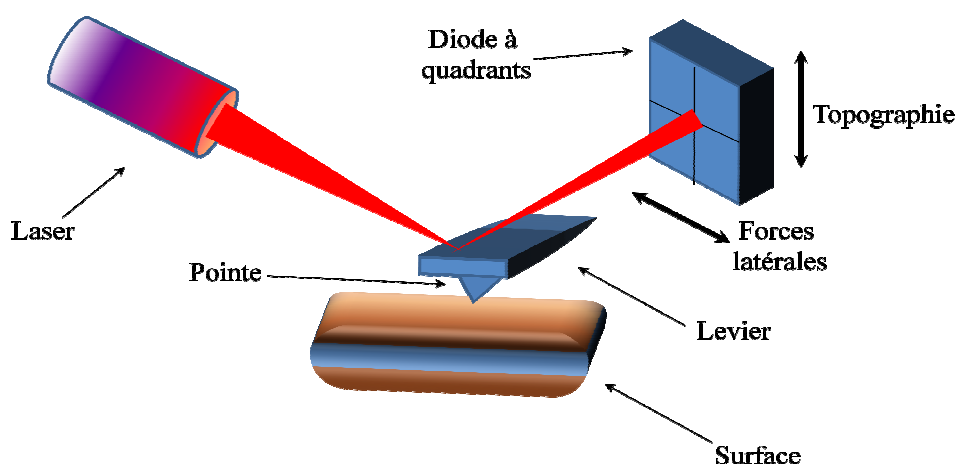
L'énergie de photons X et de photoélectrons éjectés est absorbée fortement selon la loi exponentielle par la surface de l'échantillon (taux d'absorption dépend de l'angle d'incidence des rayons X et il est minimal à une incidence normale). Ce phénomène limite l'épaisseur de sondage par 10 nm environ. De plus, l'éjection continue des électrons entraîne une polarisation positive de la surface et, par conséquent, le ralentissement des électrons et donc fausse leur énergie cinétique. Pour éliminer cet effet indésirable un compensateur de charge est utilisé, surtout pour les échantillons isolants. Pour minimiser les pertes en énergie des électrons et des rayons X, toute l'enceinte de l'appareil se trouve sous un vide poussé

Le spectromètre XPS utilisé est Axis Nova (Kratos) muni de 2 chambres indépendantes (avec les systèmes de pompage découplés) dont une (SEC – Sample Entry Chamber) sert à introduire l'échantillon qui est transféré à l'aide d'un système

automatisé dans l'autre (SAC – Sample Analysis Chamber). Cette dernière contient une source des rayons X (aluminium), un analyseur hémisphérique 180° et 165 mm de diamètre ainsi qu'un détecteur (MCP) et un compensateur de charge (source coaxiale d'électrons d'énergie faible). Le vide dans SAC est maintenu au niveau de  $8 \times 10^{-9}$  mbar. Les spectres larges sont pris dans le domaine d'énergies de liaison entre 1200 et 0 eV (un seul scan, « pass energy » 160, « dwell » 100 ms). Pour les spectres à haute résolution (spectres de zones) les bornes ont été déterminées individuellement et la valeur de « dwell » a été ajustée de telle façon que chaque zone ait une intensité au moins de 10000 (10 scans, « pass energy » 20) ce qui assure un bon rapport signal-bruit. Les spectres ont été ensuite traités par le logiciel CasaXPS pour la décomposition des pics, la détermination du rapport atomique etc. Le spectre de zone du C1s a été décomposé en 4 ou 5 composantes avec la restriction de FWHM=1.1...1.5. La composante à 285 eV est utilisée pour corriger l'effet de charge. Le spectre de zone de N1s est décomposé en 2 ou 3 composantes avec la restriction FWHM=1.3...1.7.

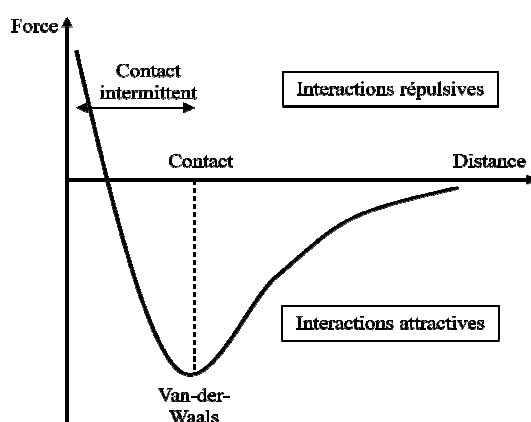
#### 2.2.4. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est un outil très puissant pour la caractérisation de surface. Le principe de cette technique repose sur le balayage d'une surface par une sonde (pointe). Cette pointe est en silicium et peut avoir des formes différentes (pyramidale, sphérique, ronde etc.). La pointe pyramidale est la plus répandue due au coût de production relativement faible et la possibilité d'être utilisée sur une gamme de matériaux très large. La pointe typique est de 40  $\mu\text{m}$  de longueur avec un apex de 10 nm de largeur. Elle est accrochée au levier qui sert à traduire le profil de surface en changement du signal. Le laser arrive sur l'extrémité du levier et se réfléchit vers le détecteur à quadrants. Quand la pointe entre en contact avec la surface et commence à la balayer, les inhomogénéités de cette surface entraînent la déformation du levier et donc le déplacement de faisceau du laser dans un des quadrants. Ce déplacement est enregistré par l'ordinateur et est traité afin de générer le profil de la surface (Figure 2-9).



**Figure 2-9. Système de mesure de l'AFM**

Néanmoins, le balayage en mode continu n'est pas adapté pour les mesures sur des surfaces « molles » comme les échantillons biologiques ou les polymères. Le balayage de la pointe sur une telle surface va l'abimer et fausser les données. Un autre mode de fonctionnement est possible sur des échantillons fragiles. Cette méthode (dite « Contact intermittent ») est basée sur les interactions de type « champ proche » entre les atomes d'une surface et ceux de la pointe (Figure 2-10).



**Figure 2-10. Courbe force-distance pour la pointe à proximité de la surface**

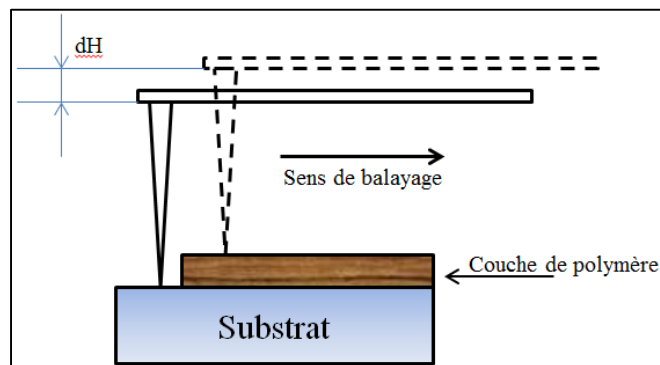
Dans le mode « contact intermittent » le levier oscille à une certaine fréquence de résonance ( $f_0$ ) et à une certaine amplitude  $A_0$  (appelée aussi « oscillation libre »). Lorsque la pointe se rapproche de la surface les interactions décrites sur la Figure 2-10 modifient l'amplitude d'oscillation  $A_c$ . Le balayage de la surface commence alors et la pointe suit son relief. L'amplitude est maintenue à la même valeur grâce à la boucle d'asservissement qui fait monter ou descendre la pointe si la valeur

d'amplitude commence à dévier de sa valeur  $A_c$ . Cette méthode permet de suivre le relief de surface en absence de contact avec elle et donc sans l'abimer.

Les images AFM pour ce travail ont été prises par le microscope Bruker Innova en mode contact intermittent. Les sondes utilisées pour les mesures sont faites en silicium dopé avec de l'antimoine et recouvert par une couche fine (50 nm) d'aluminium pour une meilleure réflexion. La longueur du levier est de 125  $\mu\text{m}$ , la largeur est de 35  $\mu\text{m}$  et sa rigidité est de 40 N/m (ce que correspond à la fréquence de résonance de 300 kHz). Le rayon de la pointe à l'apex est de 10 nm. Le scan a été effectué sur la surface de 5x5  $\mu\text{m}$ , avec la fréquence de scan 0.75 Hz, 512 prises sur 512 lignes. Les images sont traitées par le logiciel Gwyddion pour la soustraction du fond polynomial et le calcul de statistiques.

### 2.2.5. Profilométrie de contact

Le principe de profilométrie est basé sur l'enregistrement du déplacement vertical d'une pointe lors de son mouvement latéral. La position de pointe génère le signal et donc le changement de la position verticale entraine la modification du signal. L'information obtenue est alors directement la marche du profil (Figure 2-11).



**Figure 2-11. Principe de mesure du profilomètre de contact**

Cette mesure nécessite une différence d'épaisseur sur la surface. Une partie du substrat doit être protégée avec une pièce de lamelle de verre lors du dépôt afin de créer une différence d'épaisseur. L'avantage de cette technique devant les autres (AFM ou ellipsométrie) est sa robustesse et sa simplicité. En effet, pour l'AFM, l'échantillon doit être positionné de manière très précise car la surface de scan est limitée à une centaine

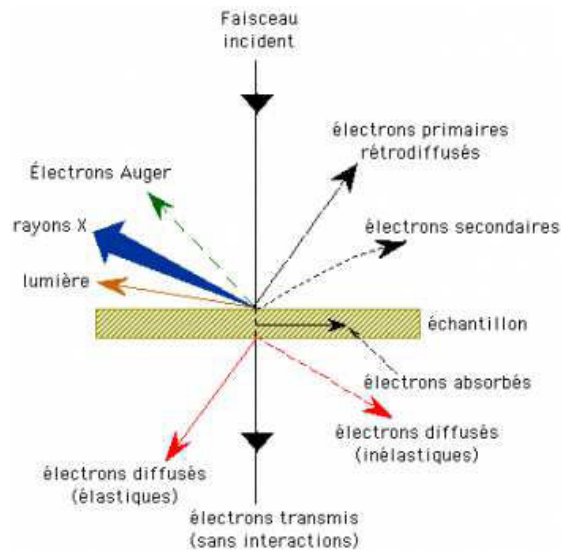


de microns. La profilométrie en revanche donne la possibilité de balayer une longueur de quelques millimètres avec une vitesse considérable ce qui diminue l'erreur de mesure. L'ellipsométrie est moins adaptée aux couches organiques car ses constantes optiques dépendent fortement des conditions de synthèse et par conséquent ne sont pas identiques pour chaque échantillon. Au contraire, la profilométrie n'est pas sensible à la nature chimique de la surface ni à ses constantes.

Le profilomètre utilisé dans ce travail est Veeco Dektak 8 Stylus Profilometer. L'acquisition de données fiables nécessite la définition de certains paramètres. Pour nos mesures, les paramètres utilisés sont les suivants. La pointe a un diamètre de 0,2  $\mu\text{m}$ , la force d'appui est de 3 mg, la longueur de scan a été fixée à 2000  $\mu\text{m}$ , la plage de mesure est de 6500 nm (minimum possible), la durée de scan est de 40 s, le mode de mesure est « Hills and Valleys » (l'appareil enregistre les formations positives et négatives par rapport à la surface). La résolution latérale est alors de 0,167  $\mu\text{m}$ , la résolution verticale est de 0,1 nm.

#### 2.2.6. Microscopie électronique à balayage

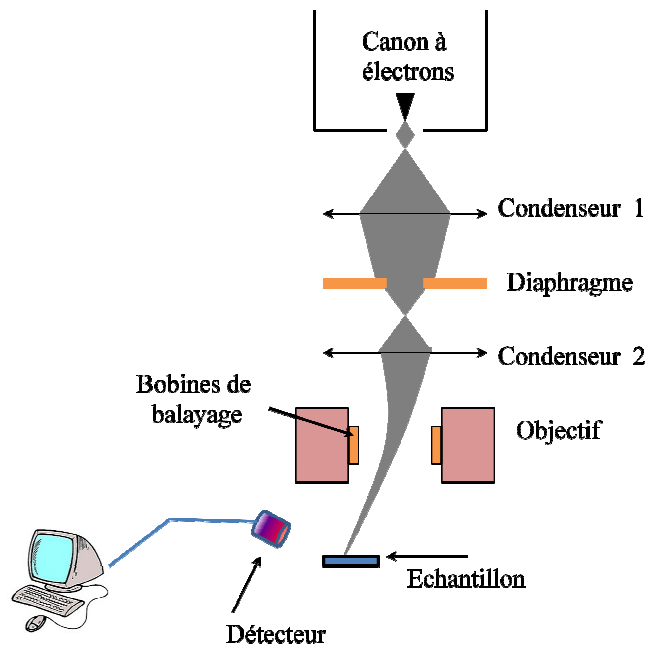
La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) permet d'obtenir des images en haute résolution en utilisant les interactions électrons-matière. Ces interactions donnent lieu à de nombreux phénomènes dont l'émission des rayons X, des électrons Auger, l'absorption d'électrons ou encore la rétrodiffusion et l'émission d'électrons secondaires (Figure 2-12).



**Figure 2-12. Interactions électrons-matière.**

Les deux derniers phénomènes sont utilisés dans la microscopie électronique. Les électrons secondaires assurent le contraste de topographie et les électrons rétrodiffusés participent au contraste chimique. Les deux sont collectés et analysés par le détecteur qui se situe à proximité de l'échantillon.

Le MEB est composé d'une chambre sous vide dans laquelle se trouvent une source des électrons et l'échantillon (Figure 2-13).



**Figure 2-13. Schéma du microscope électronique à balayage.**

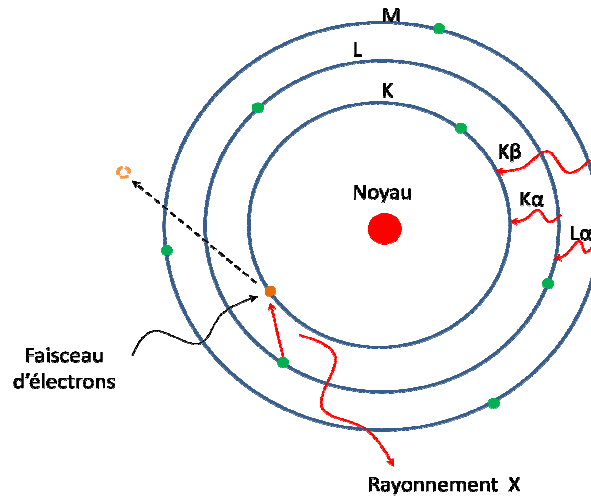
Un filament de tungstène ou un cristal de  $\text{LaB}_6$  peuvent jouer le rôle de source d'électrons. La première configuration est plus simple et, par conséquent, moins chère. Les électrons sont générés par l'émission thermoélectrique grâce à la haute tension. Ce type de microscope convient à la plupart des analyses. Quant au cristal de  $\text{LaB}_6$ , il assure la meilleure brillance, la durée de vie plus longue (500-1000 heures contre 40-100 heures pour le tungstène) et le diamètre de faisceau plus petit. Par contre, son prix est assez élevé, de plus, les microscopes de ce type doivent être maintenus sous vide plus poussé ce qui nécessite la présence de SAS pour les échantillons.

Le faisceau d'électrons est dirigé vers l'échantillon à travers de lentilles électromagnétiques (condenseurs) qui focalisent les électrons. Ensuite, un diaphragme est installé qui permet de varier le diamètre du faisceau et ainsi la profondeur du champ. Finalement, l'objectif avec les bobines de balayage servent à assurer des images nettes aux agrandissements différents et faire balayer le faisceau sur la surface.

Le microscope JEOL JSM-6510 a été utilisé pour visualiser la surface des échantillons ayant subi la transformation à la remise à l'air. Ce microscope est équipé d'un filament de tungstène avec une tension d'accélération de 0,5 kV à 30 kV.

#### 2.2.7. Spectroscopie X dispersive en énergie (EDS ou EDX)

Cette analyse est basée sur l'émission des rayons X par l'échantillon sous excitation par un faisceau d'électrons (Figure 2-12). Le schéma d'émission des rayons X est présenté sur la Figure 2-14. Le faisceau d'électrons ayant une haute énergie (issus du canon à électrons du MEB) arrivant à la surface de l'échantillon peut exciter des électrons des couches électroniques inférieures (K ou L par exemple) du matériau. Ceux-ci sont éjectés et des trous sont ainsi créés. Les électrons des couches supérieures (ayant des énergies plus élevées) peuvent passer sur les couches inférieures afin de remplir ces trous. L'excès d'énergie (la différence entre les couches supérieures et inférieures) est alors émis sous forme de rayonnement X.



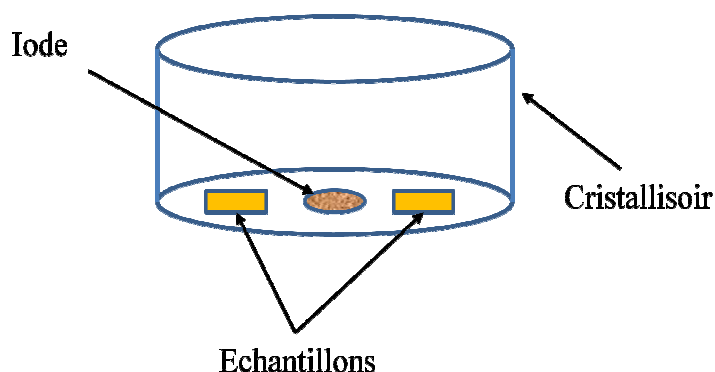
**Figure 2-14. Schéma d'émission des rayons X lors de l'excitation de l'échantillon.**

Plusieurs transitions sont possibles en fonction de la position de l'électron éjecté et de la transition survenue (Figure 2-14). Chacune de ces transitions donne lieu à un pic sur le spectre. C'est pourquoi un élément peut être représenté par plusieurs pics.

Dans ce travail, les spectres sont pris dans l'enceinte du microscope électronique à balayage décrit dans la section précédente. Un détecteur supplémentaire (Oxford Instruments) est alors utilisé. Pour une meilleure qualité des spectres, les conditions suivantes sont utilisées : tension d'accélération de 20 kV, diaphragme de 3, Spotsize (SS) de 60, temps de collecte de 3 min.

#### 2.2.8. Test des films de la polyaniline sous ammoniac

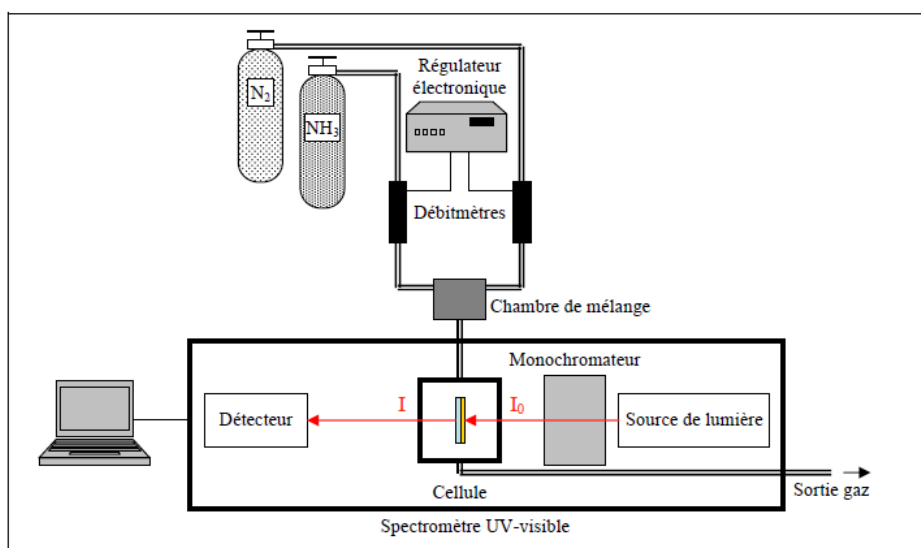
La polyaniline doit être dopée avant utilisation en tant que couche sensible. Le dopage crée des polarons dans le polymère qui sont capables de réagir avec les molécules d'ammoniac. L'installation utilisée pour le dopage est schématisée sur la Figure 2-15.



**Figure 2-15. Schéma de l'installation de dopage de la polyaniline**

La poudre de diiode ( $\sim 1$  g) est déposée au milieu du cristallisoir renversé. Quatre échantillons sont mis dans ce dernier. Le diiode s'évapore et la polyaniline réagit avec les vapeurs. Le dopage se poursuit pendant 48 h. Après cette période, les échantillons sont mis dans des boîtes fermées.

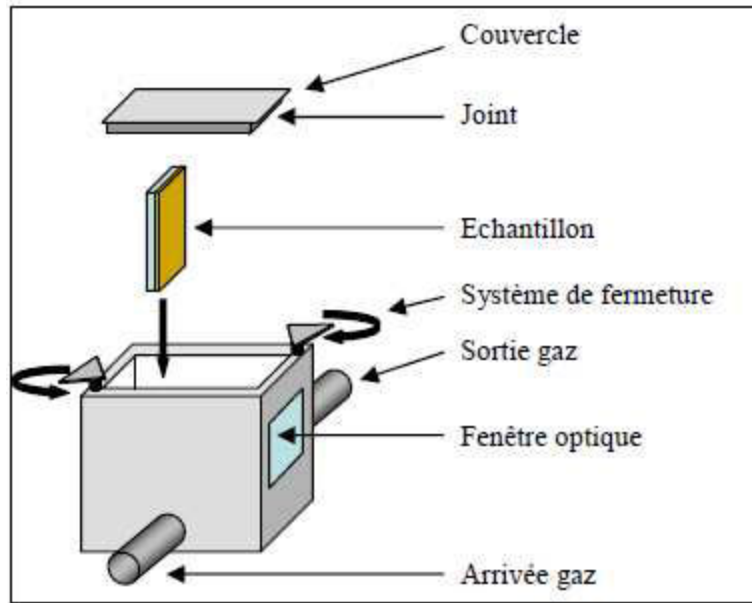
En vue de mesurer la variation d'absorbance d'une couche sensible lors de son exposition à l'ammoniac et ainsi déterminer sa sensibilité, un dispositif spécial s'adaptant au spectromètre UV-visible a été mis au point au laboratoire. Il est composé d'une cellule étanche et d'un système de dilution des gaz. Dans cette étude, le spectromètre Cary 100 (Varian) est utilisé en mode simple faisceau. La Figure 2-16 présente schématiquement le dispositif global de détection.



**Figure 2-16. Schéma global du système de détection optique.**

La cellule contenant l'échantillon est disposée sur le chemin optique du faisceau dans l'enceinte du spectromètre UV-visible. La Figure 2-17 présente les différents éléments constituant cette cellule. Elle comporte deux fenêtres optiques pour le passage du

faisceau d'analyse à travers l'échantillon, deux embouts pour l'arrivée et la sortie du (ou des) gaz de la cellule et un couvercle pour l'introduction de l'échantillon. Le joint présent sur le couvercle permet une bonne étanchéité de la cellule.



**Figure 2-17. Schéma de la cellule utilisée pour les mesures optiques d'exposition à l'ammoniac.**

La cellule est reliée au système de dilution des gaz. Deux débitmètres (Bronkhorst, HITEC), un pour l'azote (Air Liquide) et l'autre pour l'ammoniac (Air Liquide), contrôlés électroniquement (contrôleur Bronkhorst, HI-TEC) régulent les débits respectifs des gaz. Les gaz passent par une chambre de mélange avant de pénétrer dans la cellule. L'azote permet à la fois de diluer l'ammoniac pour obtenir la concentration d'ammoniac voulue et de régénérer la couche sensible après exposition à l'ammoniac.

La concentration en  $\text{NH}_3$  est obtenue par le rapport du débit de  $\text{NH}_3$  ( $D_{\text{NH}_3}$ ) sur la somme des débits de  $\text{NH}_3$  et de  $\text{N}_2$  ( $D_{\text{N}_2}$ ) selon la relation suivante :

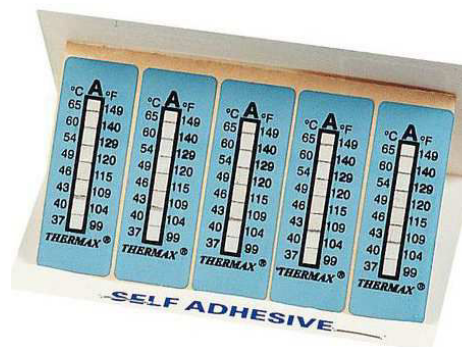
$$[\text{NH}_3](\text{ppm}) = \left( \frac{D_{\text{NH}_3}}{D_{\text{NH}_3} + D_{\text{N}_2}} \right) \times 10^6$$

Les débitmètres sont calibrés sur une pleine échelle de 2,32 sccm pour  $\text{NH}_3$  et 500 sccm pour  $\text{N}_2$ . La concentration minimale en  $\text{NH}_3$  (ppm) accessible par l'expérience est égale à 92 ppm et celle employée dans cette étude de l'absorption d'ammoniac par les couches sensibles est 4618 ppm.

### 2.2.9. Mesure de la température du substrat lors du dépôt

Toute surface exposée au plasma interagit avec la phase plasma. Parmi les différents types d'interactions, les collisions inélastiques conduisent à la transformation de l'énergie cinétique des espèces en énergie thermique de surface. Par ailleurs, la surface s'échauffe au cours du processus. Le changement de la température influence la croissance du matériau déposé et peut changer ses propriétés.

Afin de mesurer la température au cours du dépôt de la polyaniline, nous avons utilisé les rubans thermosensibles THERMAX (Manutan) avec une gamme de mesures allant de 37°C à 65°C (Figure 2-18). La précision est de 1°C.



**Figure 2-18. Rubans thermosensibles.**

Ces rubans changent de couleur au cours de l'échauffement du substrat. Le changement de couleur prend 4 à 6 secondes lorsque la température dite "palier" est atteinte. Pour rendre les mesures plus fiables et tenir compte du transfert de chaleur sur l'épaisseur du substrat vers le porte-substrat, les rubans sont collés sur un wafer de silicium. Le temps écoulé à partir du début du dépôt jusqu'à chaque température indiquée sur le ruban est notée pour établir les courbes cinétiques.

# **Chapitre 3. Exploration de la voie « Bottom-Up » pour la synthèse de nanostructures de PANi**



## SOMMAIRE

Introduction .....	69
3.1. Dépôt de la polyaniline plasma par processus « puissance constante » .....	69
3.1.1. Cinétique de dépôt .....	69
3.1.1.1. Etude de l'influence des températures du substrat et de l'aniline .....	69
3.1.1.2. Etude de l'influence de la puissance de décharge .....	71
3.1.2. Structure chimique de la PANi plasma .....	72
3.1.2.1. Influence des températures du substrat et de l'aniline .....	72
3.1.2.2. Influence de la puissance de décharge .....	78
3.1.3. Morphologie de surface de PANi plasma .....	84
3.2. Dépôt multi-étapes grâce à des plasmas de puissance variable .....	94
3.2.1. Dépôt à deux étapes .....	94
3.2.1.1. Structure chimique .....	94
3.2.1.2. Structure morphologique .....	97
3.2.2. Dépôt à trois étapes .....	103
Conclusion .....	106
Références .....	107

## Introduction

La synthèse de type « bottom-up » décrite dans la section 1.4.1 présente un intérêt particulier car elle offre la possibilité d'obtenir des nanostructures en une seule étape et sans traitement additionnel. Cette voie nécessite des sites de croissance sur la surface. Dans le cas des nanotubes de carbone, ces sites sont des nanoparticules métalliques. Le mécanisme de dépôt d'un polymère plasma (cf. paragraphe 1.4) n'implique aucun site d'amorçage. En effet, la polymérisation se produit en phase gazeuse par fragmentation du précurseur et le polymère plasma se dépose sur toute la surface du substrat de manière uniforme.

Dans ce chapitre, nous proposons une voie de synthèse directe des nanostructures de polyaniline (PANi) qui permet de s'affranchir de l'utilisation des empreintes. Cette voie permet d'accéder à des surfaces avec des morphologies contrôlées. Elle est basée sur le contrôle de la morphologie du film par variation de la puissance de décharge lors du dépôt. Ce chapitre est divisé en deux grandes parties : la première décrit le dépôt à une puissance constante alors que la deuxième est consacrée au dépôt à une puissance variable (la valeur de la puissance change en cours de dépôt).

### 3.1. Dépôt de la polyaniline plasma par processus « puissance constante »

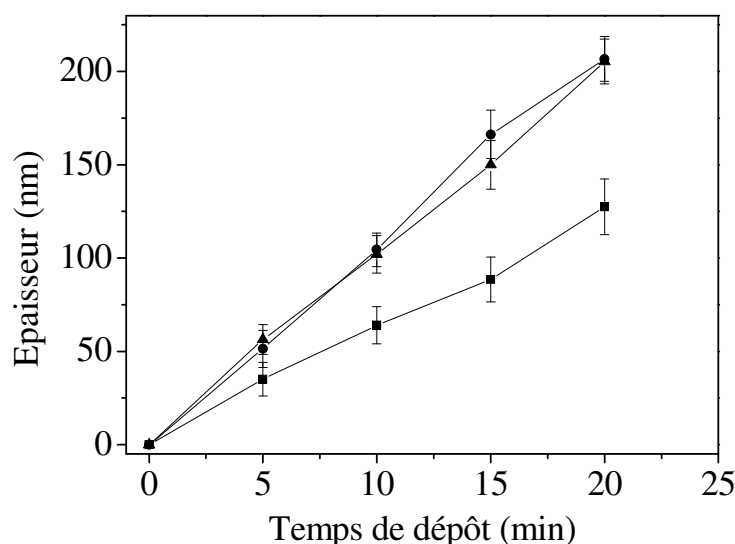
#### 3.1.1. Cinétique de dépôt

Tout d'abord, la cinétique de dépôt a été déterminée afin d'estimer la vitesse de dépôt aux différentes conditions.

##### 3.1.1.1. Etude de l'influence des températures du substrat et de l'aniline

La configuration du réacteur permet de travailler à deux températures du substrat, sans refroidissement par l'eau (température ambiante  $T_{\text{sub}}=20^{\circ}\text{C}$ ) et avec la

circulation d'eau ( $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ ). Ces températures correspondent à celles mesurées avant la polymérisation et ne représentent pas les températures de croissance. De même, l'aniline peut être vaporisée soit à température ambiante ( $T_{\text{ANi}}=20^{\circ}\text{C}$ ) soit chauffée par de l'eau chaude ( $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ). La cinétique de dépôt à ces conditions est présentée sur la Figure 3-1.



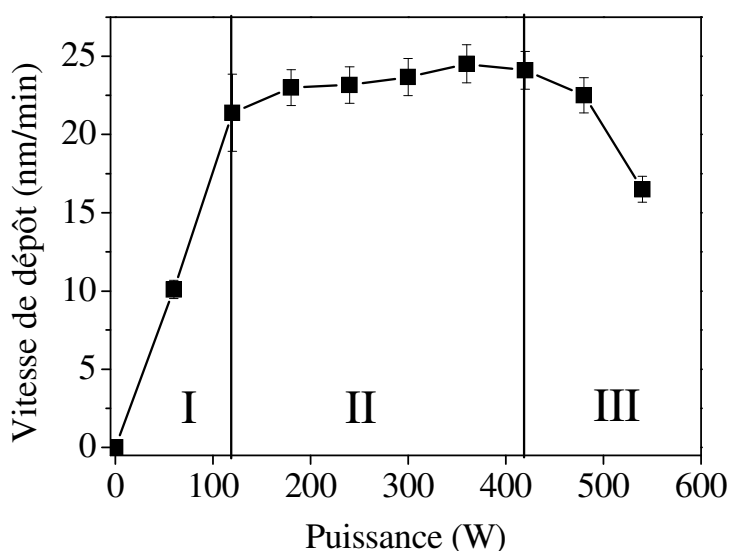
**Figure 3-1. Evolution de l'épaisseur de la couche déposée à 60 W et à : (●)  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ , (▲)  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=20^{\circ}\text{C}$ , (■)  $T_{\text{ANi}}=20^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ .**

D'après la Figure 3-1, l'épaisseur du dépôt augmente linéairement avec le temps quelles que soient les températures du substrat et de l'aniline. Cependant, la cinétique dépend de la température de l'aniline et est peu sensible à la variation de la température du substrat. Ainsi, la vitesse du dépôt est estimée à 6 nm/min pour  $T_{\text{ANi}}=20^{\circ}\text{C}$  et 10 nm/min pour  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ . Le caractère linéaire de la cinétique montre une invariance de la vitesse de dépôt par rapport au temps, sur la gamme de temps étudiée.

La variation de la vitesse de dépôt avec la température de l'aniline est expliquée par l'augmentation de la pression de l'aniline dans l'enceinte du réacteur avec la croissance de sa température. En effet, plus elle est grande plus la vitesse d'évaporation de l'aniline est grande. Ainsi, la pression de l'aniline est de 0,1 Pa à  $T_{\text{ANi}}=20^{\circ}\text{C}$  et de 0,2 Pa à  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ . L'augmentation de pression conduit à l'augmentation de la quantité de molécules disponibles pour la polymérisation et donc à la croissance de la vitesse de dépôt.

### 3.1.1.2. Etude de l'influence de la puissance de décharge

La cinétique de croissance du polymère en fonction de la puissance est présentée sur la Figure 3-2. Les polymères ont été déposés à différentes puissances et au temps fixé à 10 min.



**Figure 3-2. Vitesse de dépôt de la couche en fonction de la puissance de décharge (t=10min).  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$**

Trois zones peuvent être distinguées sur ce graphe. D'après Yasuda<sup>31,99</sup>, la première zone (ici jusqu'à 120 W) correspond au régime déficient en énergie. Il y a plus de molécules de monomère disponibles que d'énergie pour les polymériser. Dans cette zone, la vitesse de dépôt dépend de la puissance injectée. La deuxième zone s'étend de 120 W jusqu'à 420 W. Cette zone est déterminée comme dépendante de la quantité de monomère dans la phase plasma. En effet, toutes les molécules de monomère disponibles sont polymérisées dans la décharge et l'apport supplémentaire en énergie n'influence pas la vitesse de dépôt. La troisième zone ( $P > 420$  W) montre la diminution de la vitesse de croissance. La croissance d'une couche polymère est le résultat de la compétition entre deux termes, à savoir le terme *dépôt* ( $D$ ) et le terme *ablation* ( $A$ ).

$$\text{Epaisseur} = D - A$$

Il y a dépôt lorsque le premier terme est supérieur au second. Dans les zones I-II, le terme  $D$  est bien supérieur au terme  $A$  avec une vitesse de dépôt croissante (I) ou stable (II) en fonction de la puissance. En revanche, dans la zone III, la dégradation de

la couche commence à croître ce qui se traduit par une diminution de la vitesse de dépôt. Plus l'énergie injectée au plasma est grande, plus la vitesse alors décroît. La dégradation de la couche en croissance est issue de différents phénomènes :

- Le bombardement de la couche en croissance (ionique, rayonnement UV etc) qui devient plus important avec la puissance de décharge ;
- un échauffement du substrat lui-même induit par le bombardement de la surface. Cet effet thermique provoque soit la scission des liaisons chimiques du polymère, soit une évaporation des espèces en croissance initialement adsorbées sur le substrat. Ce dernier aspect est souvent décrit comme la « température plafond ». Cette notion détermine la température du substrat au-delà de laquelle le polymère ne se dépose pas sur la surface. Une température trop haute empêche les espèces provenant de la phase plasma de s'adsorber sur la surface et par conséquent la couche ne se forme pas.<sup>31</sup>

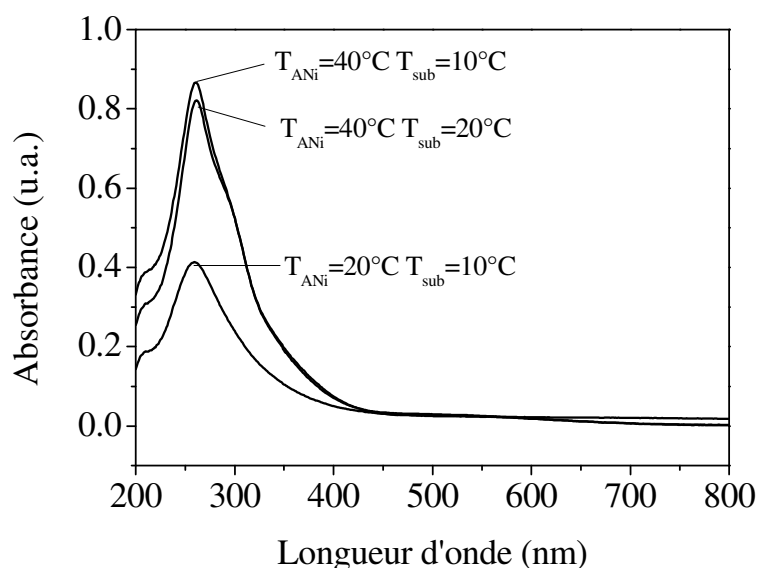
### 3.1.2. Structure chimique de la PANi plasma

#### 3.1.2.1. **Influence des températures du substrat et de l'aniline**

Selon les études antérieures,<sup>32,100</sup> la structure chimique d'un polymère obtenu par voie plasma est fortement affectée par la puissance de décharge. Ainsi, plus la puissance injectée est faible, meilleure est la préservation de l'entité monomère. Pour le type de réacteur utilisé, les dépôts ont été effectués à une puissance minimale de 60 W.

Après le dépôt, et dans un premier temps, les couches obtenues sont caractérisées par les spectroscopies UV-Vis et IR.

Les spectres UV-Vis sont regroupés dans la Figure 3-3.



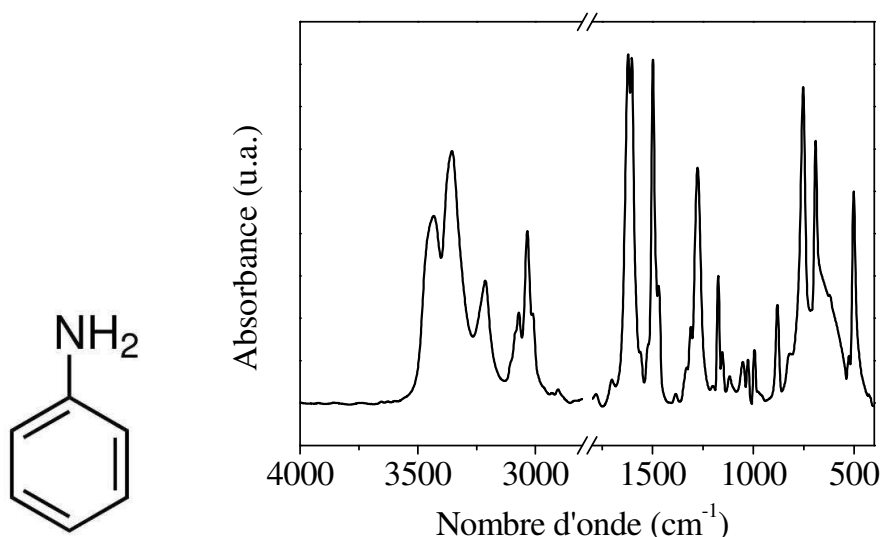
**Figure 3-3. Spectres UV-Vis pour la polyaniline déposée aux différentes températures de l'aniline et du substrat. P=60 W, t=20 min.**

Pour les trois conditions, le maximum d'absorption se situe aux alentours de 260 nm correspondant à une transition  $\pi-\pi^*$  des cycles benzéniques, résultat cohérent avec les données rapportées dans la littérature par Mérian *et al.*<sup>3</sup> et Wang *et al.*<sup>101</sup> L'épaulement observé vers 300 nm est attribué à la transition polaron- $\pi^*$ . Wang *et al.*<sup>46</sup> et Gong *et al.*<sup>102</sup> ont prouvé que le maximum de transition  $\pi-\pi^*$  se déplace vers des énergies plus basses ( $\lambda$  plus grandes) avec la croissance de longueur de chaîne conjuguée. Ce déplacement bathochrome est dû au fait que les transitions électroniques sont facilitées dans une chaîne conjuguée. Par ailleurs, la simulation numérique de Libert *et al.*<sup>103</sup> a démontré que les transitions optiques sont très peu influencées par la longueur de conjugaison dans la polyaniline en raison d'un effet peu significatif de délocalisation  $\pi$  dû à des gênes stériques et à l'incorporation des atomes d'azote entre les noyaux aromatiques.

En comparant les spectres aux deux températures de substrat, il est possible de conclure que la bande à 260 nm est un peu plus prononcée pour le substrat « froid ». En effet, une basse température pourrait atténuer les effets du bombardement ionique sur la couche en croissance et amoindrir les scissions des liaisons conjuguées. Ainsi, les transitions  $\pi-\pi^*$ , qui sont à l'origine du pic à 260 nm, sont favorisées. Par conséquent, ce pic est plus important dans les conditions du substrat « froid ». La température de l'aniline influence l'intensité de la bande à 260 nm par le biais de l'épaisseur. La couche de la PANi obtenue à  $T_{ANi}=40^{\circ}C$  est plus épaisse ce qui entraîne une absorption plus

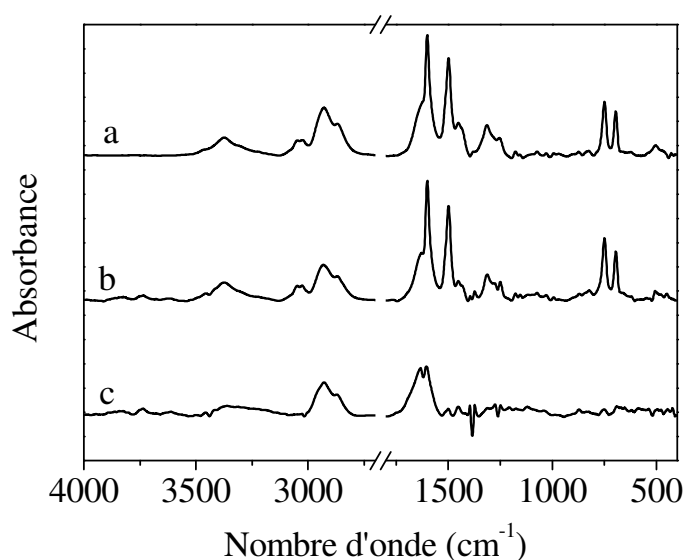
importante. De même, la bande à 300 nm n'est pas visible pour des raisons de l'énergie plus grande des électrons à des basses pressions (température d'aniline basse). Le mécanisme de cette influence sera discuté plus bas.

Pour pouvoir interpréter les spectres infrarouges de la polyaniline nous allons d'abord nous intéresser au spectre du monomère, aniline (Figure 3-4).



**Figure 3-4. Structure chimique et spectre FTIR de l'aniline.**

L'attribution des bandes de ce spectre a été faite pour la première fois par J.C. Evans.<sup>104</sup> Les bandes à 3430 et 3350  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à l'élongation de la liaison N-H du groupement amine alors que celles à 1620  $\text{cm}^{-1}$  (et son harmonique à 3240  $\text{cm}^{-1}$ ) et 750  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement attribuées à la torsion et au balancement hors plan de cette liaison. Les liaisons  $=\text{C}-\text{H}$  (éthyléniques) sont caractérisées par les bandes à 3030  $\text{cm}^{-1}$  (élongation) et 1180  $\text{cm}^{-1}$  (bascule). L'élongation des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  du cycle aromatique se traduit par deux bandes situées à 1500  $\text{cm}^{-1}$  et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Enfin, la bande située à 1280  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison C-N.



**Figure 3-5. Spectres FTIR des couches obtenues : a)  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=20^{\circ}\text{C}$  ; b)  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$  ; c)  $T_{\text{ANi}}=20^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ .**

L'attribution des bandes<sup>10,11,32,82,83,86-88,101,102,105,106</sup> d'absorbance est donnée sur le Tableau 3-1.

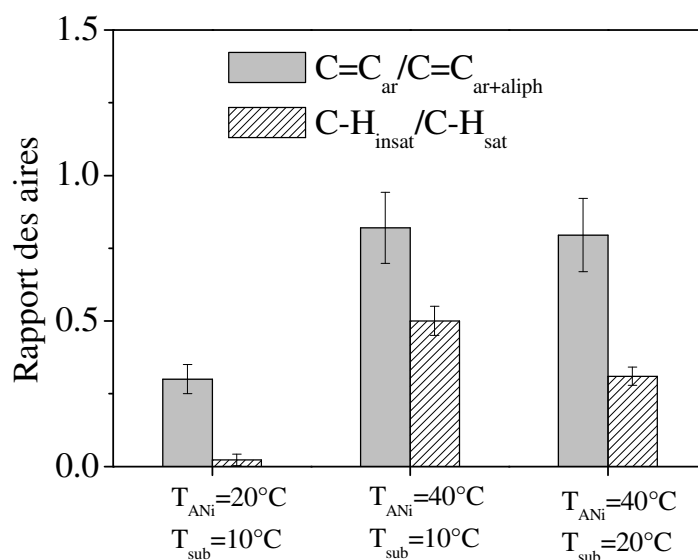
**Tableau 3-1. Attribution des bandes d'absorption FTIR de la PANi comparée à celles du monomère.**

Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Attribution ANi	Attribution PANi
695		Disubstitution aromatique ortho-
750		Disubstitution aromatique méta-
1450		Déformation $\text{CH}_2$ ou $\text{CH}_3$
1500	Elongation du cycle aromatique	Elongation $\text{C}=\text{C}$ aromatique
1600		Elongation $\text{C}=\text{C}$ aromatique et aliphatique
1633		Elongation $\text{C}=\text{O}$ amide secondaire et/ou tertiaire
2210	Elongation $\text{C}-\text{H}$ aromatique	Elongation $-\text{C}\equiv\text{N}$
2930		Elongation $\text{C}-\text{H}$ saturé
3030		Elongation $\text{C}-\text{H}$ insaturé
3380	Elongation $\text{N}-\text{H}$	Elongation $\text{N}-\text{H}$ secondaire



La présence de la bande à  $2930\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que la forte intensité de la bande à  $1600\text{ cm}^{-1}$  montrent la scission des liaisons  $\pi$  du cycle aromatique ainsi que l'ouverture de ce cycle. Les bandes à  $695\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à des disubstitutions ortho- et méta-, confirment la rupture des chaînes lors du dépôt et la nature réticulée de la couche. La bande à  $1450\text{ cm}^{-1}$  est représentative des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ . Un épaulement à  $1633\text{ cm}^{-1}$  (amide secondaire et/ou tertiaire) est certainement dû à l'oxydation de la polyaniline à la remise à l'air.

La préservation de l'aromaticité constitue une des plus importantes caractéristiques de la PANi qui influencent les propriétés finales du polymère. Celle-ci peut être quantifiée grâce à la détermination du rapport entre les aires des bandes « aromatiques » et « aliphatiques ». Dans la PANi plasma, ces bandes sont respectivement à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $1600\text{ cm}^{-1}$  pour les liaisons  $\text{C}=\text{C}$  et à  $3030\text{ cm}^{-1}$  et  $2930\text{ cm}^{-1}$  pour les liaisons  $\text{C}-\text{H}$  (Figure 3-6).



**Figure 3-6. Rapport des aires de bandes  $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}/\text{C}=\text{C}_{\text{ar+aliph}}$  (barres pleines) et  $\text{C}-\text{H}_{\text{insat}}/\text{C}-\text{H}_{\text{sat}}$  (barres hachurées) pour différentes  $T_{\text{ANi}}$  et  $T_{\text{sub}}$ .  $P=60\text{ W}$  ;  $t=20\text{ min}$ .**

D'après cette figure, il est possible de conclure que le caractère aromatique est préservé dans toutes les conditions. En ce qui concerne le polymère synthétisé à  $T_{\text{ANi}}=20^\circ\text{C}$ , le caractère aromatique est moins prononcé dans ce cas. Cela s'explique par la pression du monomère moins élevée ce qui conduit aux énergies des électrons plus importantes et, par conséquent, à la fragmentation plus importante. Pour la polyaniline obtenue à  $T_{\text{ANi}}=40^\circ\text{C}$ , quelle que soit la température du substrat, le rapport  $A_{1500}/A_{1600}$

s'élève à 0,8 (dans la barre d'erreur). En revanche, la quantité des liaisons C-H insaturées change avec la température du substrat et est plus importante dans le cas du substrat « froid ». Cette évolution peut être expliquée par un effet thermique (apporté par la phase plasma) moindre sur la couche en croissance lorsque le substrat est refroidi.

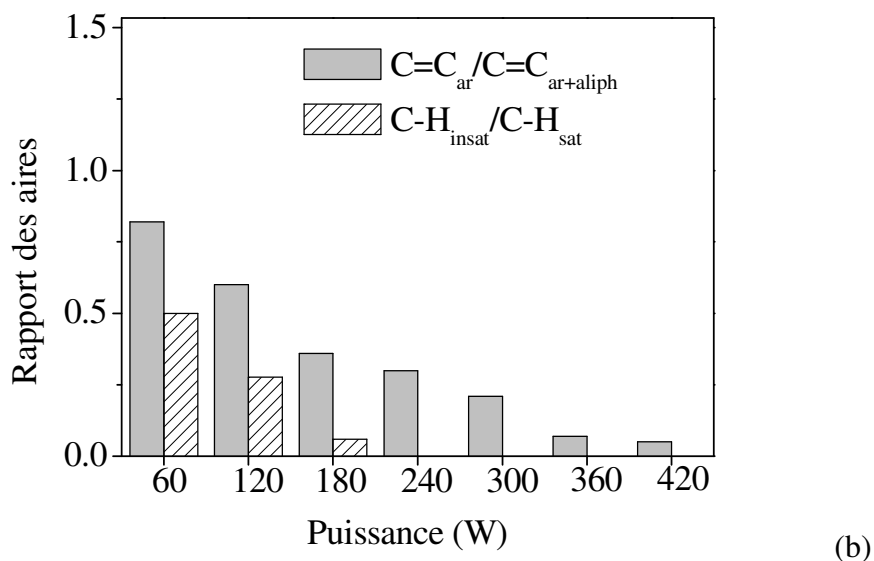
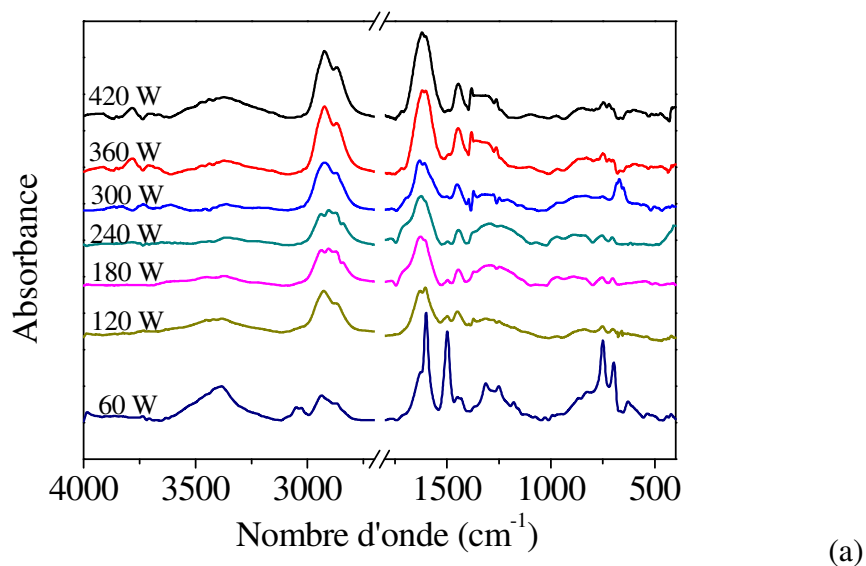
La disubstitution de la molécule d'aniline se produit majoritairement dans les positions *ortho*- et *méta*- par rapport au groupement  $-NH_2$  dans la molécule du monomère, interprétation confirmée par la présence des bandes à  $695\text{ cm}^{-1}$  et  $750\text{ cm}^{-1}$  respectivement. L'absence (ou la présence dans des quantités non-détectables) de la substitution en position *para*- signifie la structure non-linéaire du polymère formé.

La dernière bande significative, située vers  $3380\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée à l'élongation de la liaison  $-N-H-$  d'une amine secondaire. Elle est peu intense et très large rendant difficile sa quantification. Les groupements azotés peuvent être présents dans les deux états d'oxydation ( $-NH-$  ou  $-N=$ ).

D'après cette étude, il est possible de conclure que les températures du monomère et du substrat jouent un rôle important dans la composition chimique du polymère. Plus précisément, la température du monomère influence la pression de la vapeur. A des pressions élevées du monomère (plus de molécules par unité de volume), le libre parcours moyen des électrons diminue avec une probabilité de bombardement électron-molécule plus élevée. Par conséquent, ces derniers accumulent moins d'énergie sous l'effet du champ électromagnétique et provoquent moins de fragmentation des molécules de monomère. Quant à la température du substrat, la meilleure préservation du caractère aromatique est obtenue avec un substrat « froid ». Cette condition limite l'action de la chaleur provenant de la phase plasma en préservant ainsi la structure chimique du polymère en croissance. Cette partie nous a permis de déterminer que la meilleure préservation de la structure chimique du monomère a lieu à  $T_{ANi}=40^\circ\text{C}$  et  $T_{sub}=10^\circ\text{C}$ . Les dépôts qui seront décrits ensuite sont effectués à ces conditions fixes.

## 3.1.2.2. Influence de la puissance de décharge

La Figure 3-7 montre l'évolution des spectres FTIR avec l'augmentation de la puissance délivrée.



**Figure 3-7. a) spectres FTIR de la polyaniline obtenue à différentes puissances ; b) rapport de bandes  $C=C_{ar}/C=C_{ar+aliph}$  (bandes pleines) et  $C-H_{insat}/C-H_{sat}$  (bandes hachurées).  $T_{ANi}=40^{\circ}C$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}C$  ;  $t=10$  min.**

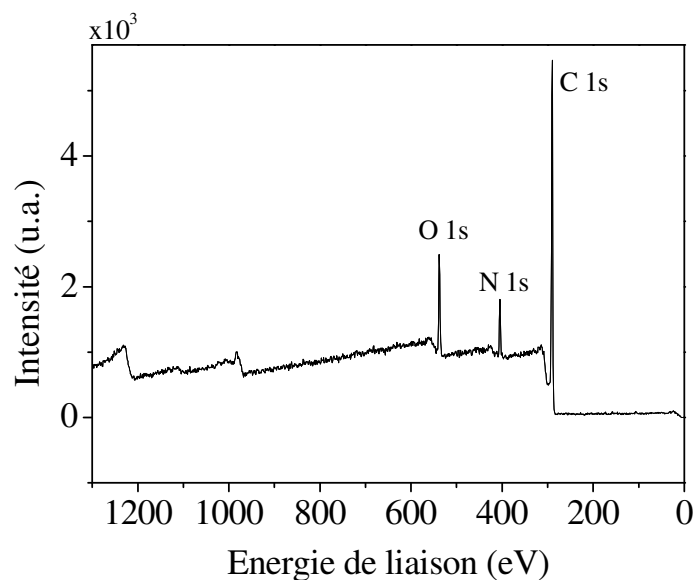
Sur cette figure, il apparaît que le caractère aromatique du polymère diminue quand la puissance augmente. Cela se traduit par la disparition de la bande « aromatique » ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ). En revanche, les bandes à  $2930\text{ cm}^{-1}$  (C-H saturé) et à  $1600\text{ cm}^{-1}$  (élongation C=C aromatique et aliphatique) augmentent en intensité. La perte

d'aromaticité avec la croissance de la puissance de la décharge est quantifiée avec les rapports des bandes  $\nu=1500/\nu=1600\text{ cm}^{-1}$  et  $\nu=3030/\nu=2930\text{ cm}^{-1}$  (Figure 3-7b). Cette figure montre une décroissance exponentielle du rapport  $A_{1500}/A_{1600}$  (barres hachurées). La perte est très importante et à 420 W, ce rapport est égal à 0,05 environ associé à une destruction très importante des noyaux aromatiques. Par ailleurs, l'intégration des bandes C-H (in)saturées ( $A_{3030}/A_{2930}$ ) montre la même tendance de décroissance exponentielle que pour les liaisons C=C. A des puissances supérieures à 180 W, la bande à  $3030\text{ cm}^{-1}$  n'est plus détectable et donc le rapport  $A_{3030}/A_{2930}$  tend vers zéro.

La décroissance rapide de l'aromaticité du polymère avec l'augmentation de la puissance de la décharge s'explique par les densités électronique et ionique plus importantes de la phase plasma à des puissances fortes. En fait, injecter plus d'énergie dans l'enceinte du réacteur entraîne une augmentation du nombre de molécules de précurseur fragmentées (pour une même pression de précurseur).

Il est intéressant de noter que la bande de -NH- ( $3380\text{ cm}^{-1}$ ) diminue rapidement en intensité à partir de 120 W puis ré-augmente vers 360 W mais en s'élargissant. Une autre espèce apparaît donc, il s'agit probablement d'acides carboxyliques ayant une bande d'élongation -O-H à  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ . La présence de ce groupement dans la composition chimique de la couche est étayée par la post-oxydation lors de la remise à l'air des radicaux formés en plus grand nombre aux fortes puissances (cf. Tableau 3-2). Cette post-oxydation plus importante est aussi responsable de la croissance rapide de l'intensité de la bande  $1633\text{ cm}^{-1}$  (C=O de l'amide).

Pour obtenir plus d'informations sur la structure chimique des couches élaborées aux différentes puissances, leurs spectres XPS ont été enregistrés. Le spectre XPS large de la PANi est présenté sur la Figure 3-8.



**Figure 3-8. Spectre XPS large de PANi.  $P=60$  W,  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10$  min.**

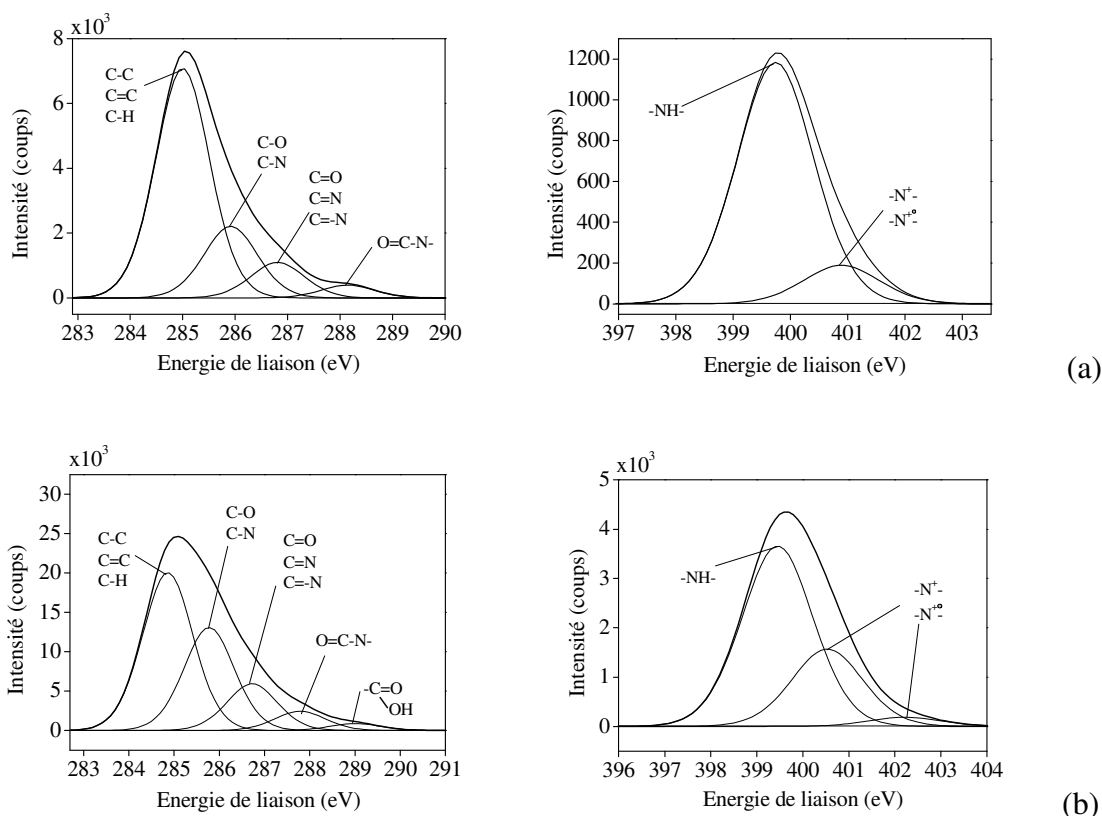
Trois pics sont présents sur le spectre XPS large de la PANi. Le pic situé à 285 eV correspond à la couche électronique 1s de l'atome de carbone. Le pic aux alentours de 400 eV est attribué à la couche 1s de l'azote. Le dernier à 525 eV correspond aux électrons 1s de l'atome d'oxygène. La présence d'oxygène est expliquée par l'oxydation de la couche à la remise à l'air après dépôt. En effet, le polymère obtenu par voie plasma contient des radicaux très réactifs qui réagissent avec l'oxygène de l'air<sup>31,99</sup>. Grâce au spectre large il est possible de calculer le rapport atomique C/N ainsi que le pourcentage d'oxygène contenu dans la couche. Ces informations sont récapitulées dans le Tableau 3-2.

**Tableau 3-2. Rapport atomique C/N et pourcentage d'oxygène dans la PANi à différentes puissances**

Puissance (W)	Rapport C/N	Pourcentage d'oxygène (%)
60	$7,7 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,4$
120	$7,9 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,4$
180	$7,8 \pm 0,4$	$7,2 \pm 0,4$
240	$7,7 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,4$
300	$7,5 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,4$
360	$7,9 \pm 0,4$	$7,3 \pm 0,4$
420	$8,0 \pm 0,4$	$7,5 \pm 0,4$
480	$7,9 \pm 0,4$	$7,1 \pm 0,4$

D'après ce tableau, la quantité d'oxygène dans la couche de PANi est aux alentours de 7%. Cette valeur est cohérente avec les données rapportées dans la littérature<sup>100,107</sup>. Le rapport atomique C/N est proche de 8, valeur dans la fourchette de celles rapportées dans la littérature (7,2-10) alors que pour l'aniline, elle est égale à 6. La différence entre la valeur de C/N pour l'aniline et la PANi est liée à la perte plus importante de l'azote que du carbone lors de la polymérisation. Néanmoins, cette perte n'évolue pas avec la puissance.

Pour plus d'informations sur la structure chimique, l'analyse XPS à haute résolution a été effectuée sur les pics de C1s et N1s. Les décompositions de ces pics pour la PANi synthétisée à la puissance minimale (60 W) et à 240 W sont présentées sur la Figure 3-9.



**Figure 3-9. Décomposition de spectres XPS C1s (à gauche) et N1s (à droite) de polyaniline synthétisée à : a) P = 60 W ; b) P = 240 W.**

Ces pics se décomposent en plusieurs composantes représentatives des différents groupements chimiques de la PANi. Le Tableau 3-3 donne l'attribution de chaque composante.<sup>100,107-109</sup>

**Tableau 3-3. Attribution des composants des spectres XPS de la PANi synthétisée à 60 W.**

	C 1s				N 1s	
Position (eV)	285	285,9	286,8	288,1	399,75	400,89
Pourcentage	65,7±3,3	20,5±1	10,2±0,5	3,7±0,2	86,2±4	13,8±0,7
Attribution	C-C C-H C=C	C-N C-O	C=N C=O C≡N	O=C-N	-NH-	-N <sup>+</sup> - -N <sup>+</sup> •-

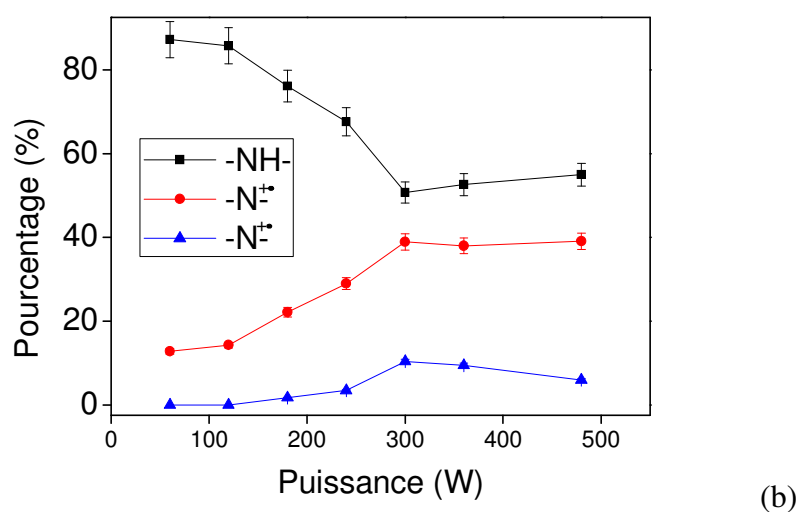
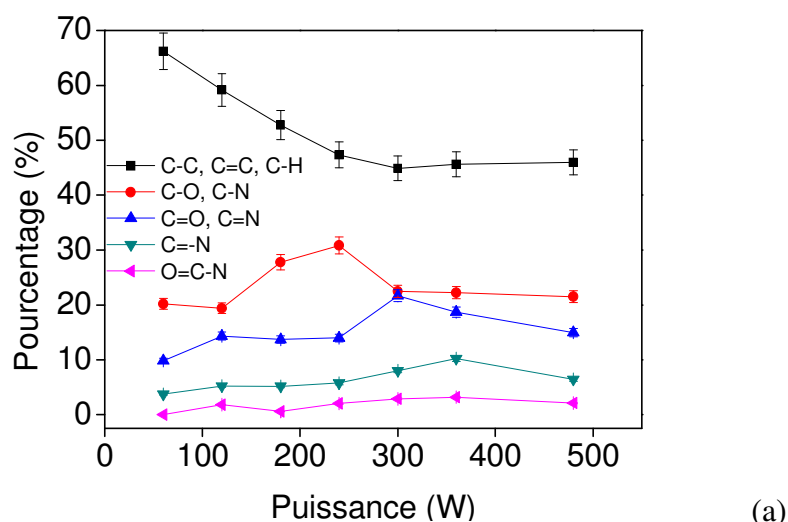
La composition chimique de la PANi plasma est particulièrement riche. Néanmoins, il est possible de distinguer des liaisons caractéristiques comme C-C, C-H, C=C et C-N présentes dans la molécule de précurseur ainsi que les groupements -NH- et C=N appartenant au polymère. Les composantes correspondant à C-O, C=O et O=C-N et associés à la formation des fonctions alcool, carbonyle sont certainement dues au piégeage des radicaux dans la couche et à leur recombinaison avec l'oxygène de l'air. Cependant, leur pourcentage est faible démontrant la présence d'un petit nombre de radicaux dans la couche formée à cette faible puissance.

La décomposition du pic haute résolution N1s montre l'absence des liaisons imine (-N=) dans la PANi correspondant aux unités oxydées.<sup>107,110</sup> Il apparaît que le polymère ainsi obtenu est dans sa forme totalement réduite.<sup>109</sup> L'azote positivement chargé constitue environ 14% de la composition suggérant un dopage partiel du polymère obtenu et le reste (86%) constitue le groupement amine secondaire -NH-.

Pour les puissances supérieures à 60 W, le spectre C1s se décompose en 5 composantes : C=C, C-C, C-H ; C-O, C-N ; C=O, C=N ; O=C-N ; -COOH. La cinquième sous-structure (289 eV) est attribuée au carbone d'un acide carboxylique. Sa présence a été observée plus haut par spectroscopie FTIR. Dans tous les cas, sa proportion reste faible comprise entre 1% et 3%. L'apparition de cette composante peut paraître contradictoire avec un taux d'oxygène constant quelle que soit la puissance (Tableau 3-2). Notre hypothèse est que l'oxygène physisorbé (c'est-à-dire non lié et donc pas visible dans la décomposition des zones) se lie au polymère par réaction avec les radicaux, formés en plus grand nombre quand la puissance augmente. Ainsi, le taux

global d'oxygène reste constant mais le pourcentage d'oxygène non lié diminue au profit de celui incorporé chimiquement. Une autre voie possible d'apparition du pic à 289 eV est l'oxydation des groupements alcool, aldéhyde et cétone jusqu'à l'acide carboxylique sous l'action des puissances importantes.

Il faut noter la diminution progressive de la composante majoritaire (C-C/CH, située à 285 eV) de 68 % à 49 % jusqu'à 300 W suivie de sa stabilisation au-delà (Figure 3-10a). Une même tendance est observée pour la composante -NH- (399 eV) avec une proportion de 90% à puissance minimale chutant à 50% vers 300 W (Figure 3-10b).



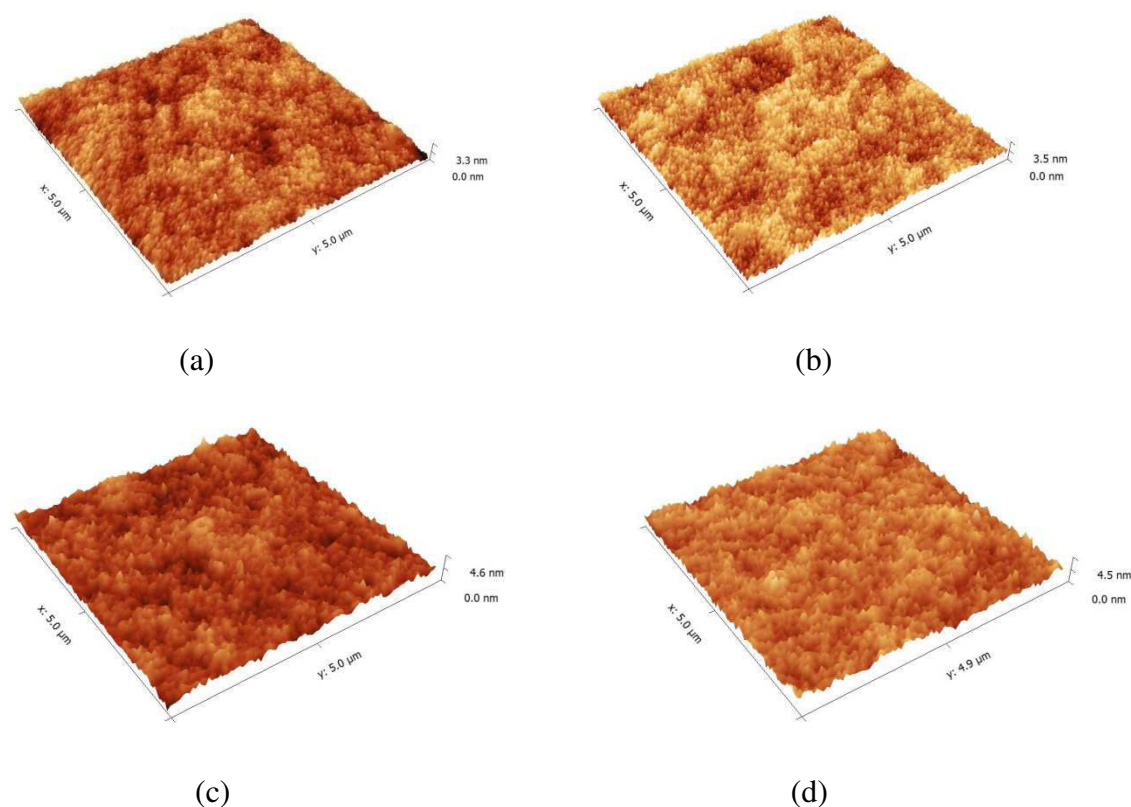
**Figure 3-10. Evolution du pourcentage des sous-structures dans la décomposition des pics haute résolution : a) C1s; b) N1s.  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10$  min.**



Quelles que soient la nature et la proportion de la sous-structure, leur évolution présente un point d'inflexion pour une puissance d'environ 300 W. Au delà de cette valeur, la composition chimique demeure invariante. Ce comportement peut être dû au fait que dans ce domaine de puissances, un apport supplémentaire d'énergie ne donne plus lieu à la fragmentation des molécules du monomère, il y a une déficience de monomère par rapport à l'énergie.

### 3.1.3. Morphologie de surface de PANi plasma

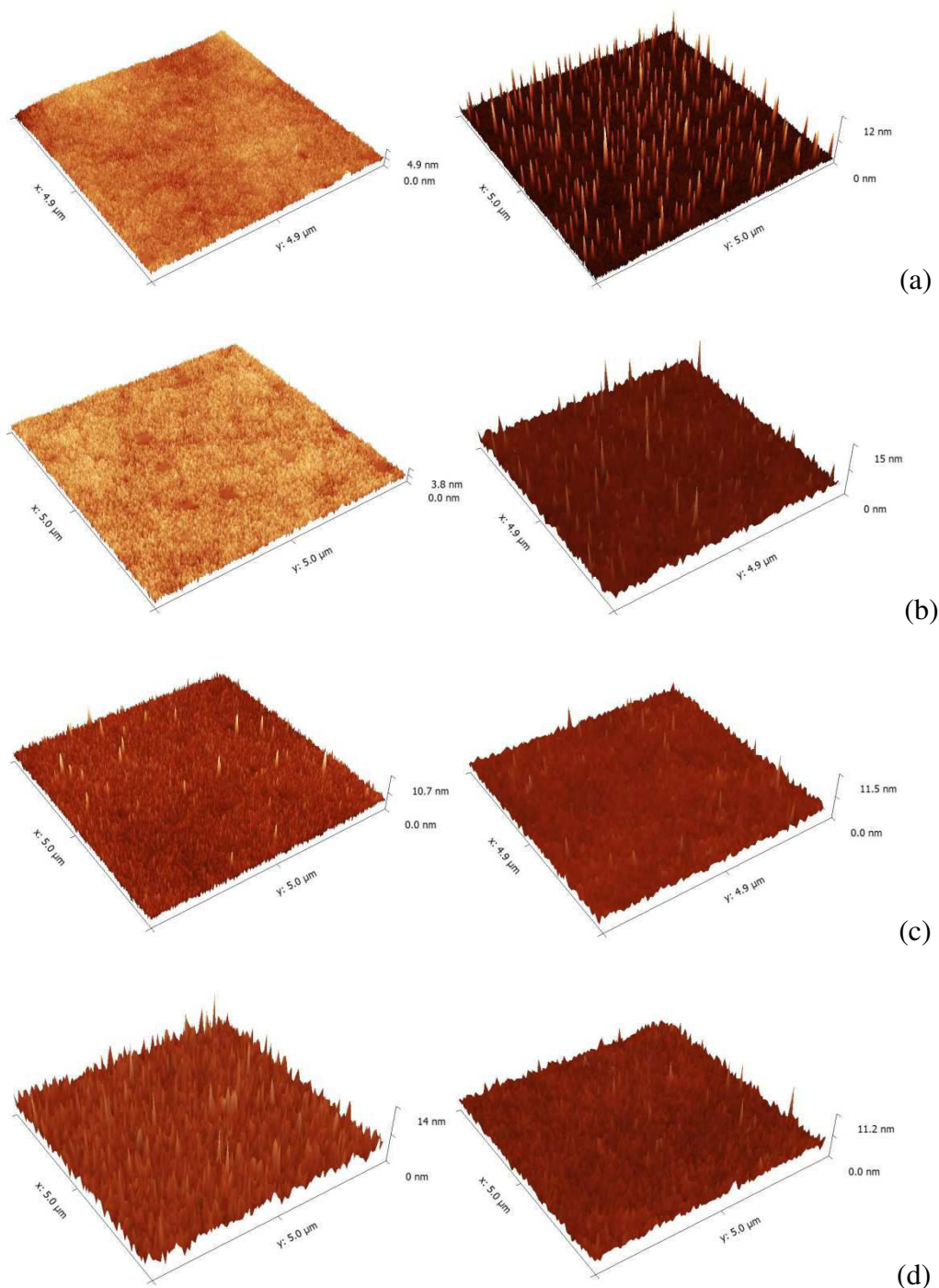
Maintenant intéressons-nous à la morphologie de la polyaniline déposée. Les images AFM du polymère préparé pour différentes durées de dépôt sont présentées sur la Figure 3-11.



**Figure 3-11. Images AFM de la polyaniline obtenue aux différentes durées de dépôt : a) 5 min ; b) 10 min ; c) 15 min ; d) 20 min.  $P=60$  W,  $T_{ANi}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}\text{C}$ .**

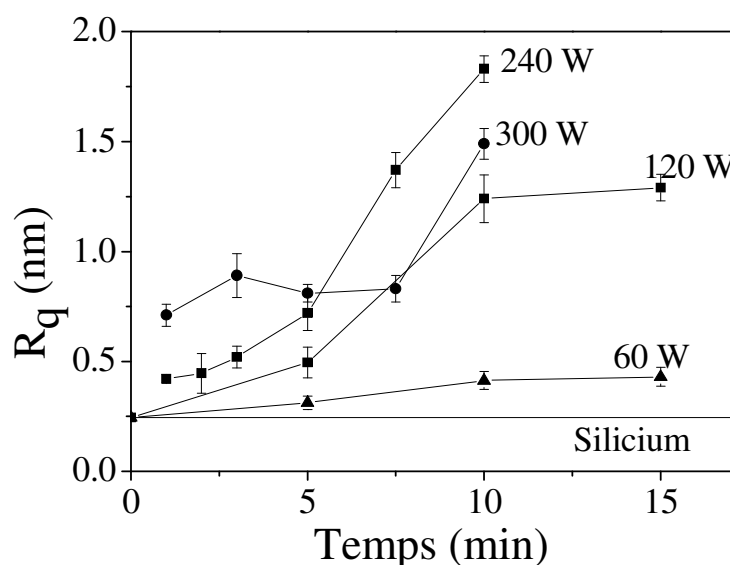
Quelle que soit la durée du dépôt, le polymère se forme en couche continue sans morphologie particulière : les molécules arrivant sur la surface diffusent et s'additionnent selon le modèle de croissance continue de Frank-van-der-Merwe<sup>19</sup> en

formant une couche sans défauts. Maintenant, intéressons-nous à l'évolution de la morphologie de surface avec la puissance de décharge et notamment à 240-300 W car ces valeurs se situent dans la zone d'invariance de la structure chimique (d'après les données XPS). Les images AFM correspondantes sont présentées sur la Figure 3-12.



**Figure 3-12.** Images AFM des surfaces obtenues à  $P = 240$  W (à gauche) et à  $P = 300$  W (à droite) en fonction du temps de dépôt : a) 1 min ; b) 3 min ; c) 5 min ; d) 7,5 min.  $T_{\text{ANi}}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^\circ\text{C}$ .

Pour décrire ces surfaces, nous allons utiliser la valeur de rugosité moyenne quadratique ( $R_q$ ). Cette caractéristique est généralement utilisée dans la littérature concernant les nanostructures. L'avantage de la  $R_q$  par rapport à la rugosité moyenne ( $R_a$ ) est que ce paramètre est plus sensible à la présence de nanostructuration. En effet, les hauteurs sont intégrées dans la formule de calcul par carré, induisant ainsi une fluctuation plus grande de la rugosité. Ainsi, sa variation est plus importante avec le changement de la morphologie. Son évolution avec le temps pour différentes puissances est représentée sur la Figure 3-13.

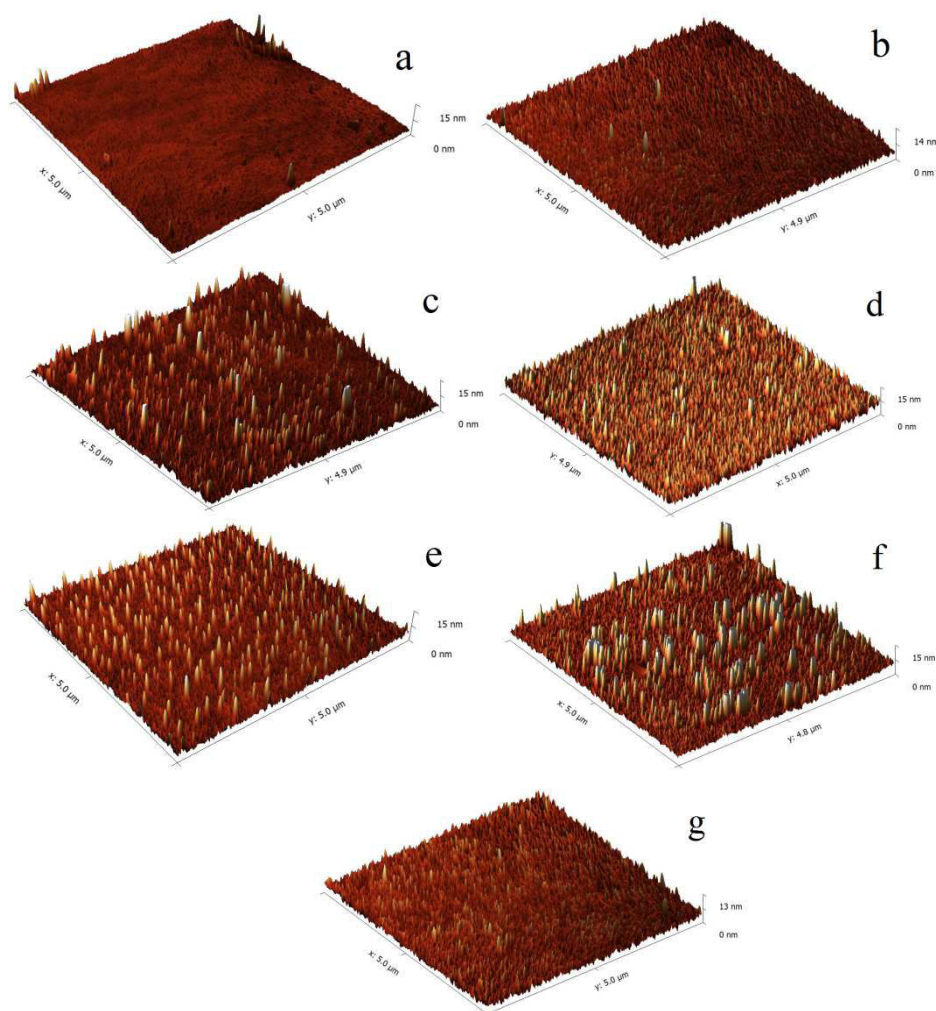


**Figure 3-13. Evolution de  $R_q$  avec le temps pour différentes puissances.  $T_{ANi}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}\text{C}$ . La ligne continue présente la rugosité de la surface du silicium.**

Pour 60 W, la courbe montre une légère croissance de  $R_q$  entre 0 min (silicium pur) et 10 min de dépôt. Au-delà,  $R_q$  reste stable aux alentours de  $0,45\pm0,07$  nm. Cette courbe visualise donc l'impossibilité d'obtenir des nanostructures de PANi à ces conditions quel que soit le temps de dépôt. Le mode de croissance par îlots de Stranski-Krastanov<sup>19</sup> prévoit une épaisseur critique à partir de laquelle la couche se forme sous forme d'îlots. Ce mode n'est donc pas applicable à ces conditions car, avec l'augmentation de l'épaisseur jusqu'à 150 nm (Figure 3-1), aucune transition ne survient. Par contre, la rugosité varie de façon conséquente avec la puissance. Pour 120 W, elle augmente rapidement jusqu'à 10 min, de  $0,23\pm0,05$  nm à  $1,25\pm0,1$  nm ; puis se stabilise pour des temps plus longs. Pour 240 W, il faut augmenter le temps de dépôt jusqu'à 5 min pour observer des nanostructures similaires. Au-delà de ce temps, leur

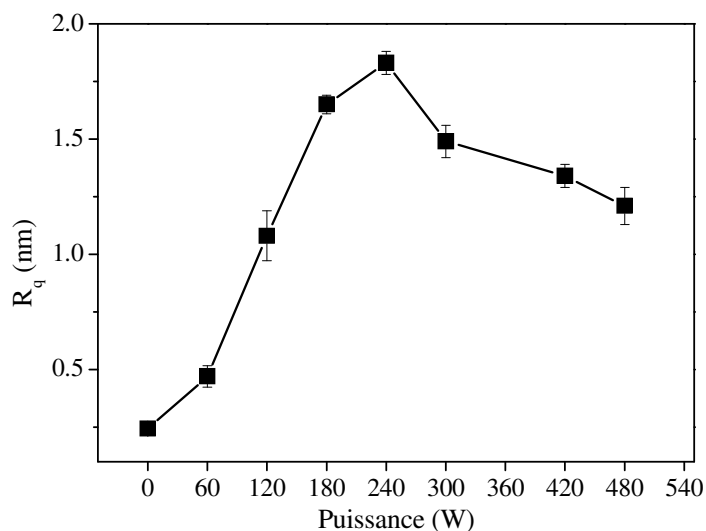
croissance devient linéaire avec le temps. A 300 W, des nanostructures de l'ordre de 10 nm apparaissent sur la surface dès la première minute de dépôt. Puis la courbe de croissance présente un plateau dans un domaine de temps compris entre 2 et 7,5 min. Pour des temps plus longs, il y a à nouveau croissance. Ce comportement est probablement lié au phénomène de contraintes internes, accumulées lors du dépôt. Cet aspect sera discuté plus loin.

Pour déterminer l'évolution de la morphologie de surface en fonction de la puissance, nous avons fixé le temps de dépôt à 10 min, durée limite au-delà de laquelle les couches déposées deviennent instables. Les images AFM des surfaces obtenues aux différentes puissances sont présentées sur la Figure 3-14.



**Figure 3-14. Images AFM de surfaces PANi obtenues à: a)  $P = 60$  W, b)  $P = 120$  W, c)  $P = 180$  W, d)  $P = 240$  W, e)  $P = 300$  W, f)  $P = 420$  W, g)  $P = 480$  W.  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ ,  $t=10$  min.**

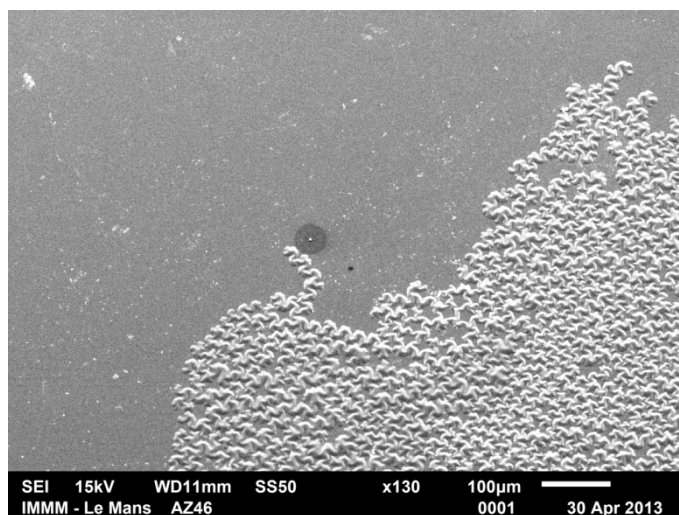
L'allure de l'évolution de  $R_q$  pour ces dépôts est montrée dans la Figure 3-15.



**Figure 3-15. Rugosité  $R_q$  de la PANi en fonction de puissance.  $T_{\text{ANi}}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^\circ\text{C}$ ,  $t=10$  min.**

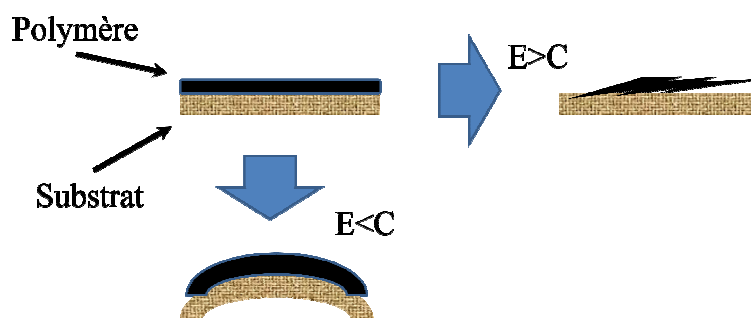
D'après cette figure, la rugosité augmente de manière linéaire entre 60 W et 240 W (maximum) puis décroît rapidement. Comme nous le montre la Figure 3-14, seules les puissances de 240 W et 300 W donnent lieu à une topographie à motifs réguliers de taille comprise entre  $10\text{-}15\pm 3$  nm.

Le temps choisi de 10 min correspond à la durée limite au-delà de laquelle les couches déposées deviennent instables. En effet, au-delà de 10 min de dépôt, les couches subissent des transformations immédiates lors de la remise à l'air. La surface du dépôt macroscopiquement lisse se transforme au contact de l'air en une surface partiellement rugueuse, zone ridée sur le cliché MEB (Figure 3-16).



**Figure 3-16.** Cliché MEB caractéristique d'un dépôt instable.  $P=300\text{ W}$ ,  $t=10\text{ min}$ ,  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ .

Ce phénomène a été largement étudié par Yasuda *et al.*<sup>31,111</sup> Lorsque le polymère est déposé, il accumule des contraintes internes. Ces contraintes sont liées au mécanisme de dépôt. En effet, la polymérisation plasma peut être présentée comme un piégeage continu des espèces actives énergétiques, formées dans la phase plasma entre les chaînes de polymère déjà déposées sur le substrat. Ce piégeage conduit à l'expansion de la couche. Si le substrat, par exemple un film de polyéthylène, n'est pas très rigide avec un module d'Young inférieur à la contrainte accumulée ( $E < C$ ), celui-ci va s'incurver pour permettre l'expansion du dépôt (Figure 3-17). Par contre, si son module d'Young, cas du silicium, du verre etc., est supérieur à la contrainte dans la couche ( $E > C$ ), le dépôt se fragmente et donne lieu à cette surface ridée présentée sur la Figure 3-16.



**Figure 3-17.** Déformation du substrat ou du film en fonction de la relation entre le module d'Young du substrat ( $E$ ) et la contrainte interne de la couche ( $C$ ).

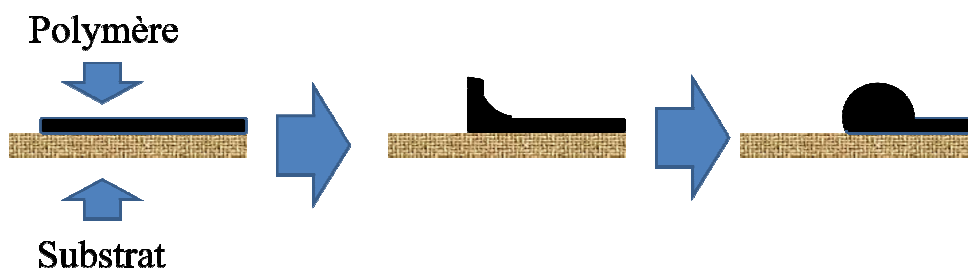


Deux autres facteurs influencent la valeur de la contrainte accumulée dans le film : la vitesse de dépôt et l'épaisseur de la couche. Ainsi, tout dépôt est une compétition entre ces deux paramètres :

- plus la vitesse de dépôt est grande, moins de contraintes sont accumulées ;
- plus la couche est épaisse, plus la contrainte est importante.

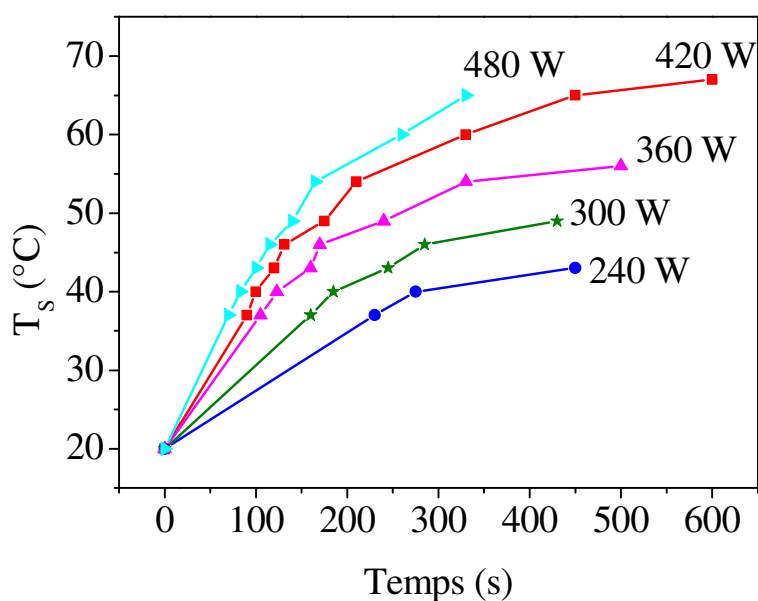
Pour un domaine de puissances compris entre 60-180 W, la vitesse de dépôt est faible ( $13 \pm 2$  nm/min) favorisant l'apparition de contraintes mais cette apparition de contraintes est compensée par une faible épaisseur de la couche (de 100 à  $130 \pm 15$  nm) à un temps donné de 10 min. En revanche, vers 240-360 W, la vitesse devient grande (de 20 à  $25 \pm 2$  nm/min) et peu favorable à l'apparition de contraintes mais son effet positif est limité par l'obtention de couches épaisses (de 200 à  $250 \pm 20$  nm). Le résultat est alors une valeur de contrainte importante mais toujours inférieure au module d'Young du substrat ( $E_{\text{sub}} = 180 \text{ GPa}^{112}$ ) qui induit la fracture du film. A des puissances encore plus grandes (420-540 W), bien que la vitesse de dépôt soit grande (de 20 à  $23 \pm 3$  nm), la dégradation du film est prépondérante donnant lieu au final à un revêtement de faible épaisseur (de 150 à  $200 \pm 15$  nm). Pour ces fortes puissances, il n'y a donc pas de contraintes internes.

Le phénomène décrit plus haut est aussi à l'origine de la transition de rugosité survenant à 5 min et 7,5 min (pour respectivement 240 W et 300 W). Ce phénomène est aussi décrit dans la littérature<sup>113,114</sup> concernant les couches minces de polystyrène déposées à la tournette d'épaisseur ~40-100 nm. En effet, Reiter *et al.*<sup>113</sup> ont observé la dégénération du film de polystyrène ainsi déposé en gouttelettes. Les conditions de dépôt sont telles que les chaînes de polymère sont étirées sous l'effet de la force centrifuge et figées dans cet état par évaporation rapide du solvant, ici le toluène. Le polymère ainsi préparé possède une contrainte interne qui est à l'origine du démouillage. Le démouillage se produit lorsque les forces d'adhésion entre le film et le substrat sont inférieures à la force développée par la contraction des chaînes lors de leur relaxation. Dans ce cas, le film se fragmente en îlots (Figure 3-18).



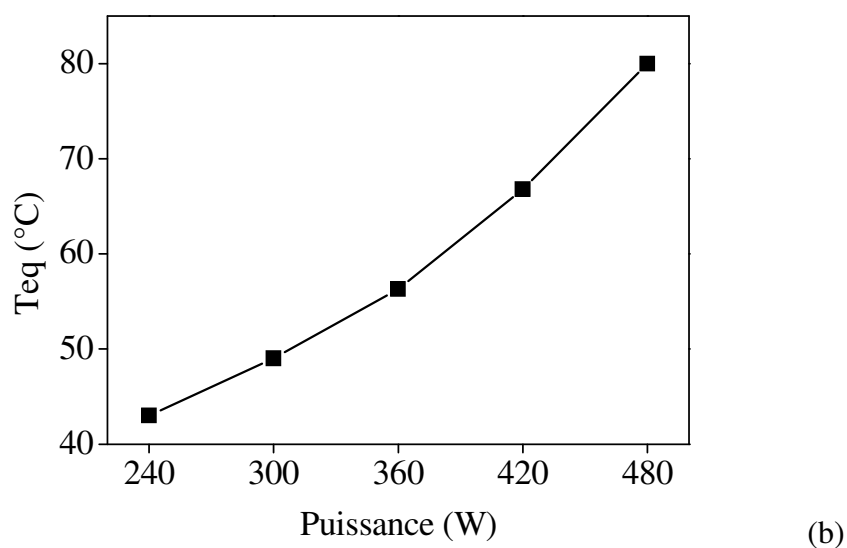
**Figure 3-18. Décohésion du film en gouttelettes.**<sup>113</sup>

La force motrice de cette décohésion qui favorise la relaxation est liée à l'histoire thermique de l'échantillon<sup>113</sup>. En effet, les chaînes qui sont hors équilibre thermodynamique ne peuvent relaxer que si elles ont une énergie d'activation suffisante, apportée par la température. Lors du dépôt plasma, la température du substrat croît avec la puissance de la décharge. Ainsi, à des températures élevées, les chaînes polymère ayant une contrainte importante peuvent relaxer et provoquer le démouillage du film. L'évolution de la température du substrat ( $T_s$ ) avec le temps de dépôt pour différentes puissances est présentée sur la Figure 3-19a.



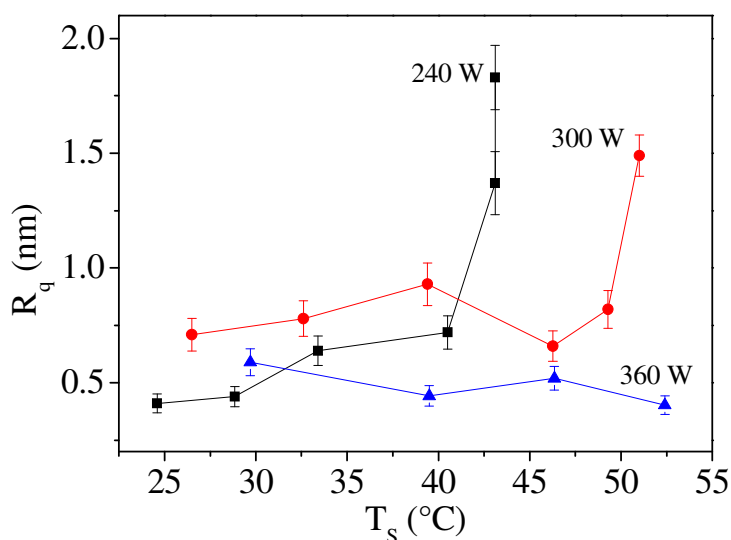
(a)





**Figure 3-19. a) Evolution de la température du substrat pour différentes puissances avec le temps ; b) Température d'équilibre ( $T_{eq}$ ) en fonction de la puissance.  $T_{ANi}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}\text{C}$**

La température du substrat croît avec le temps de dépôt avec une vitesse dépendante de la puissance. La température atteint la valeur d'équilibre ( $T_E$ ) lorsque la vitesse d'échauffement de la surface par le plasma devient égale à la vitesse de refroidissement par la circulation d'eau. Le temps nécessaire pour arriver à cette température et la valeur de ce plateau dépendent aussi de la puissance (Figure 3-19b). Ici, seules les puissances supérieures à 240 W sont étudiées en raison d'une limitation expérimentale. En effet, les bandes thermosensibles utilisées pour les mesures de température du substrat ont un seuil minimal de détection de  $37^{\circ}\text{C}$ , température qui n'est pas atteinte pour les puissances inférieures à 240 W. De même, à 480 W la température atteint la limite supérieure de détection ( $65^{\circ}\text{C}$ ). En croisant les données de cette figure et celles de la Figure 3-13, on obtient la Figure 3-20.



**Figure 3-20. Dépendance de la rugosité de PANi en fonction de la température de substrat.  $T_{\text{ANi}}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^\circ\text{C}$ .**

Cette figure montre que la variation de  $R_q$  est très faible entre  $25^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ , quelle que soit la puissance introduite. Par contre, un changement brutal se produit lorsque le substrat atteint sa température d'équilibre ( $40\text{--}42^\circ\text{C}$  pour  $240\text{ W}$  et  $47\text{--}50^\circ\text{C}$  pour  $300\text{ W}$ ). Cette transition est le résultat du démouillage activé par la température. Les films déposés à des puissances inférieures à  $240\text{ W}$  ne possèdent pas assez de contraintes pour relaxer et leurs températures d'équilibre sont trop basses pour activer la relaxation. Pour les puissances plus fortes que  $300\text{ W}$ , la contrainte n'est pas importante aussi. En ce qui concerne la température, elle est trop élevée ce qui entraîne le comportement quasi-liquide du polymère et donc se forme une couche uniforme sur le substrat (zone  $360\text{--}540\text{ W}$ ). La température de transition plus élevée pour  $300\text{ W}$  que pour  $240\text{ W}$  est liée à la réticulation plus importante du film synthétisé à  $300\text{ W}$ . Par conséquent, l'apport de l'énergie (donc la température) doit aussi être plus élevé pour déclencher le démouillage.

## 3.2. Dépôt multi-étapes grâce à des plasmas de puissance variable

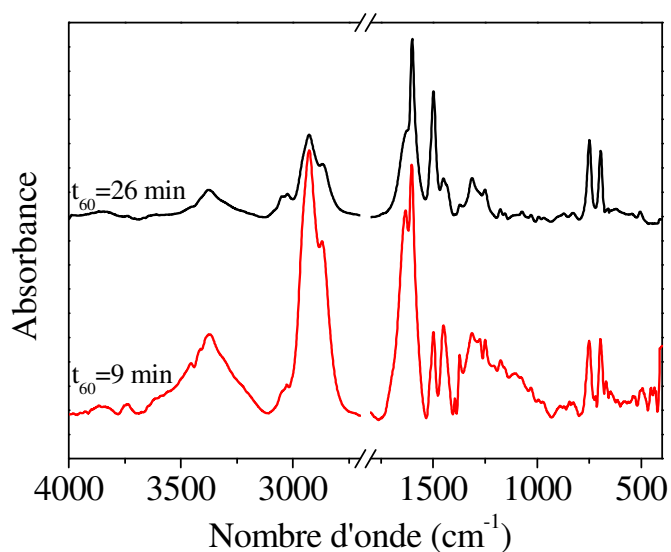
La méthode d'obtention de nanostructures décrite dans la section précédente possède ses avantages et ses inconvénients. Ses avantages sont la simplicité et la rapidité. En revanche, à forte puissance (supérieure à 120 W), la structure chimique du monomère n'est plus préservée au sein même du polymère final. Ce polymère ne convient donc pas à des applications telles que le développement d'une couche sensible de capteur de gaz. Ainsi, une méthode permettant d'obtenir la surface structurée mais aussi de préserver la structure chimique du précurseur initial doit être développée. Dans ce travail, nous présentons une telle méthode basée sur la variation de la puissance de décharge en cours de dépôt. Elle permet d'obtenir une surface structurée à forte puissance tout en préservant sa structure chimique à faible puissance.

### 3.2.1. Dépôt à deux étapes

Les couches décrites dans cette partie ont été obtenues selon la procédure suivante. Le dépôt commence par l'application d'une puissance forte comprise entre 240–420 W pendant un temps court (1-3 min). Ces valeurs de puissances ont montré la plus forte structuration lors de l'étude à puissance fixe. Ensuite, la puissance est diminuée jusqu'à sa valeur minimale (60 W) pour une période longue jusqu'à 26 min. Cette dernière couche déterminera les propriétés de la surface et d'après les études précédentes (cf. paragraphe 3.1.2.2), la puissance de 60 W permet de conserver la structure chimique du monomère. La durée de 26 min a été choisie car elle assurera une épaisseur environ 10 fois plus grande que celle de la couche inférieure. Le film ainsi obtenu est composé de deux sous-couches.

#### 3.2.1.1. Structure chimique

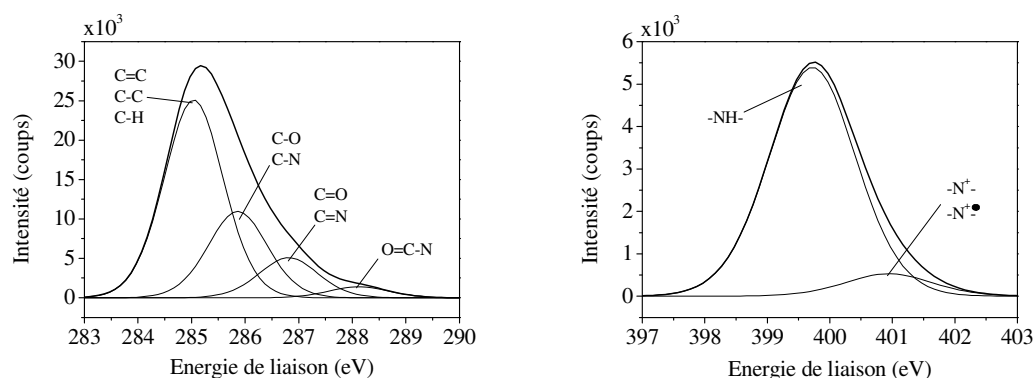
Sur la Figure 3-21, les spectres FTIR correspondent aux échantillons synthétisés à un temps fixe de 3 min à 240 W (première étape,  $t_{240}=3$  min) et à différentes durées pour une puissance de 60 W dans la deuxième étape de synthèse ( $t_{60}$ ).



**Figure 3-21. Spectres FTIR de films élaborés à  $t_{240}=3$  min (1<sup>ère</sup> étape) et à  $t_{60}$  différents (2<sup>ème</sup> étape) : 9 min (en bas) ; 26 min (en haut).  $T_{ANi}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}\text{C}$ .**

Il apparaît que l'intensité de chaque bande des deux spectres est la somme des intensités des deux sous-couches selon leur épaisseur : la première, élaborée à  $P = 240$  W pendant 3 min ( $\sim 60$  nm) et la deuxième, élaborée à 60 W soit pendant 9 min ( $\sim 90$  nm), soit pendant 26 min ( $\sim 260$  nm). En effet, le mode transmission est utilisé pour l'acquisition des spectres FTIR signifiant que l'analyse a lieu sur toute l'épaisseur du film. Ainsi, un temps long (26 min) pour la deuxième étape à  $P = 60$  W permet l'obtention des bandes à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $3030\text{ cm}^{-1}$  plus intenses et des bandes à  $1620\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  moins intenses. Ainsi, il n'est pas possible de distinguer la structure chimique des deux sous-couches par cette technique et l'analyse de l'extrême surface doit être employée.

Les analyses XPS ont été effectuées pour caractériser la structure chimique de la surface de PANi bi-couche. La décomposition des zones C1s et N1s est donnée sur la Figure 3-22.



**Figure 3-22. Spectres XPS des zones C1s (à gauche) et N1s (à droite) de PANi synthétisée à  $t_{240}=3$  min ;  $t_{60}=26$  min.  $T_{ANi}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}\text{C}$ .**

L'apparence de ces spectres est semblable à celle des spectres d'une monocouche obtenue à 60 W. Un tableau comparatif est présenté ci-dessous (Tableau 3-4).

**Tableau 3-4. Comparaison de la composition chimique de la monocouche de PANi élaborée à  $P = 60$  W ou à  $P = 240$  W (une étape) et de la bi-couche de PANi obtenue en 2 étapes.**

	C 1s					N 1s		
Position (eV)	285	285,9	286,8	288,1	289,1	399,75	400,89	401,65
Attribution	C-C C-H C=C	C-N C-O	C=N C=O C≡N	$\text{O} \parallel \text{C-N}$	$\text{O} \parallel \text{C-O}$	-NH-	-N <sup>+</sup> - -N <sup>+</sup> •-	-N <sup>+</sup> - -N <sup>+</sup> •-
Mono-couche 60 W	65,7 ±3,3	20,5 ±1	10,2 ±0,5	3,7 ±0,2	-	86,2 ±4,3	13,8 ±0,7	-
Mono-couche 240 W	47,3 ±2,4	30,8 ±1,5	14,0 ±0,7	5,8 ±0,3	2,0 ±0,1	67,6 ±3,4	29,0 ±1,4	3,5 ±0,2
Bi-couche 60W + 240W	59,0 ±3	25,7 ±1,3	11,9 ±0,6	3,3 ±0,2	-	91,1 ±4,5	8,9 ±0,4	-

Ce tableau montre que, bien que la couche synthétisée à 240 W constitue environ 18% de l'épaisseur totale (60 nm dans l'épaisseur totale de 320 nm), les

pourcentages de chaque composante de la zone C1s de la bi-couche se situent entre ceux de 60 W et de 240 W. Sachant que la technique XPS permet d'analyser une épaisseur d'environ 10 nm, il est possible de conclure que la couche inférieure influence la structure chimique de la couche supérieure jusqu'à l'extrême surface. Ce comportement peut être expliqué par la diffusion des radicaux contenus dans la couche inférieure vers la couche supérieure. Ainsi, ils participent à la formation du polymère par sa réticulation. Par ailleurs, le polymère obtenu a une structure chimique qui correspond à celle d'un polymère synthétisé à une puissance plus élevée que 60 W. Ainsi, les pourcentages des composantes du pic haute résolution C1s sont proches de ceux de la monocouche synthétisée à 180 W (Tableau 3-5).

**Tableau 3-5. Comparaison de la composition chimique de la monocouche de PANi élaborée à P = 180 W (une étape) et de la bi-couche de PANi obtenue en 2 étapes.**

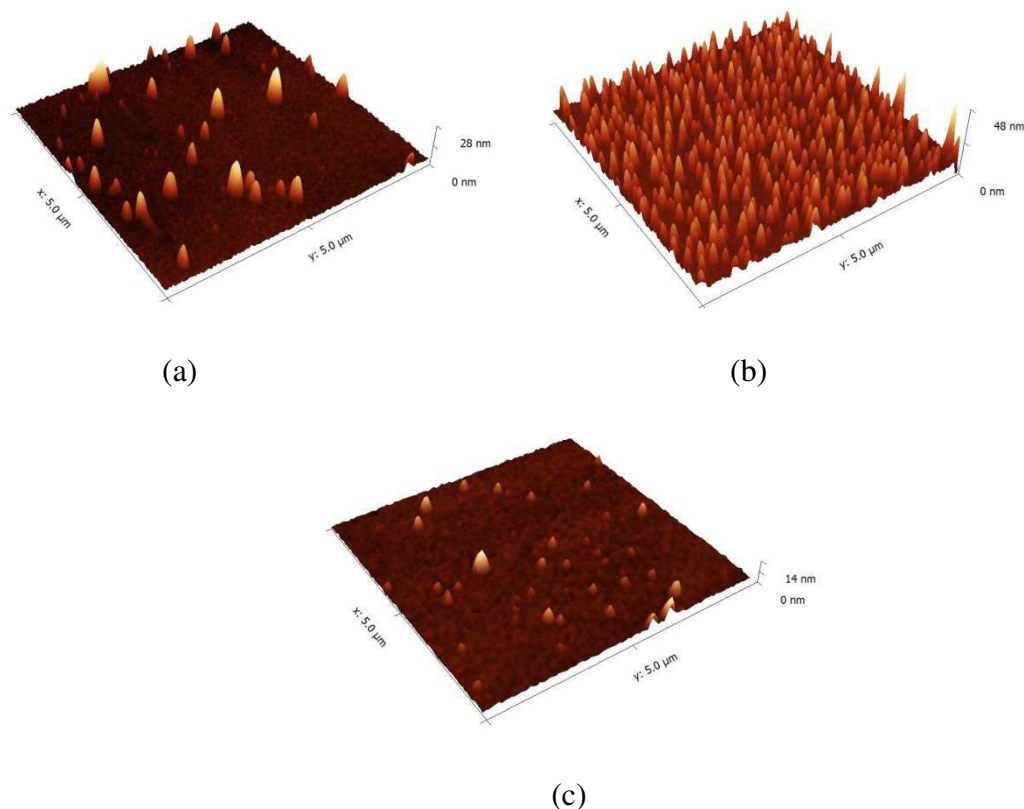
	C 1s					N 1s		
Position (eV)	285	285,9	286,8	288,1	289,1	399,75	400,89	401,65
Attribution	C-C C-H C=C	C-N C-O	C=N C=O C≡N	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-O} \end{array}$	-NH-	-N <sup>+</sup> - -N <sup>+</sup> •-	-N <sup>+</sup> - -N <sup>+</sup> •-
Mono-couche 180 W	52,8 ±2,6	27,8 ±1,4	13,7 ±0,7	5,18 ±0,3	0,58 ±0,1	76,1 ±3,8	22,1 ±1,1	1,75 ±0,1
Bi-couche 60W + 240W	59,0 ±3	25,7 ±1,3	11,9 ±0,6	3,3 ±0,2	-	91,1 ±4,5	8,9 ±0,4	-

Cela veut dire que la puissance et le temps de dépôt de la première couche doivent être pris en compte lors de la synthèse de PANi bi-couche.

### 3.2.1.2. Structure morphologique

Pour la synthèse multi-étapes, nous avons choisi les puissances 240 W, 300 W et 420 W car elles assurent une structuration importante de la surface qui se traduit par un maximum de rugosité (d'après les Figure 3-13 et Figure 3-14). La durée de la

première étape a été variée entre 1 min et 3 min alors que celle de la deuxième a été fixée à 26 min. La Figure 3-23 montre l'évolution de la morphologie de surface en fonction de la durée de la première étape dont la puissance est 240 W.

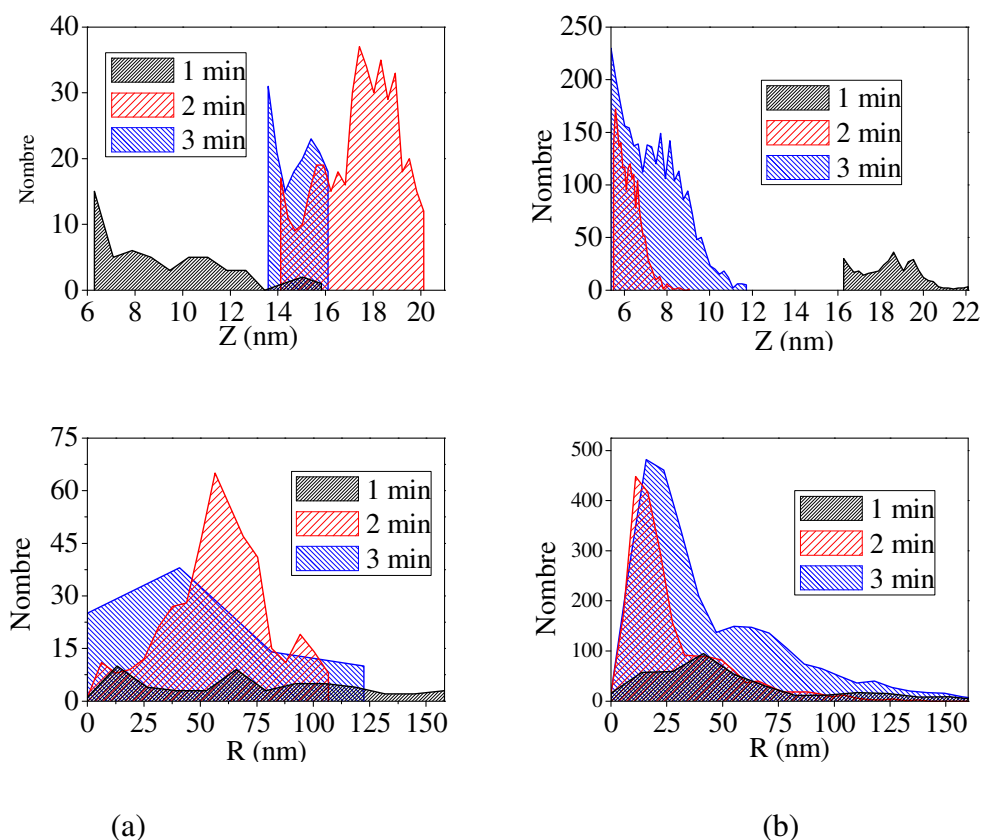


**Figure 3-23. Morphologie de la bi-couche de PANi synthétisée à une puissance de 240 W pour la première étape pour différentes durées : a) 1 min ; b) 2 min ; c) 3 min. La puissance et la durée ( $t_{60}$ ) de la deuxième étape sont  $P = 60$  W et  $t = 26$  min respectivement.  $T_{ANi}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}\text{C}$ .**

La Figure 3-23b montre la présence de nombreux nodules alignés perpendiculairement à la surface dont la taille est environ de  $20$  à  $25 \pm 5$  nm. Les deux autres images de cette figure ne possèdent pas de morphologie particulière même si quelques irrégularités sont visibles. Ces dernières sont peu nombreuses et de taille nettement plus petite (de  $5$  à  $7 \pm 3$  nm). L'observation de telles structures à  $P = 240$  W pour des temps de dépôt courts peut apparaître contradictoire à ce que nous avons affirmé précédemment, mais doit être reliée au mécanisme de dépôt pour ce mode de synthèse. Lorsque le substrat est exposé à la décharge à  $P = 240$  W, il s'échauffe jusqu'à une température qui dépend du temps selon la Figure 3-19a. Si le dépôt se poursuit à une puissance plus faible, le polymère se dépose sur un substrat déjà chaud et les espèces déposées peuvent s'auto-associer via une diffusion latérale. La puissance de la

décharge initiale et sa durée semblent donc avoir un rôle primordial dans la formation des nanostructures.

Un des paramètres permettant de décrire la structuration de surface (en plus de la rugosité) est la distribution en taille des nanostructures. L'allure de cette distribution pour différents temps et puissances de la première étape est donnée sur la Figure 3-24.



**Figure 3-24. Evolution de la distribution en hauteur (en haut) et en diamètre (en bas) de la bi-couche de PANi préparée à P: a) 240 W ; b) 420 W et durée différente pour la 1<sup>ère</sup> étape et à P=60 W et  $t_{60}=26$  min pour la 2<sup>ème</sup> étape.  $T_{ANi}=40^{\circ}C$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}C$ .**

Ces graphes montrent la disparition des nanostructures avec l'augmentation du temps de la première étape. Comme il a été mentionné avant, l'augmentation de la température du substrat favorise à la fois la diffusion des espèces déposées en surface et leur assemblage en nanostructures. Par contre, l'excès de température conduit au comportement de type liquide du film et à la disparition des nanostructures. Les images présentées sur la Figure 3-23 reflètent ces distributions. Lorsque le temps et/ou la puissance de la première étape augmentent, les nanostructures suivent cette évolution :

- en premier lieu, elles sont peu nombreuses mais plus hautes (pour 1 min).



- puis, leur taille moyenne diminue au profit de leur nombre.
- et finalement, elles tendent à disparaître par l'agglomération.

Cette évolution est d'autant plus rapide que la puissance est importante.

D'un point de vue applicatif, la propriété la plus notable d'une surface nanostructurée est sa surface spécifique ( $S_{sp}$ ). Celle-ci a été calculée à l'aide des images AFM (surface d'une image AFM :  $S_{AFM} = 5 \times 5 \mu m = 25 \mu m^2$ ) à partir des distributions prenant en compte le rayon ( $\bar{R}_p$ ) et la hauteur ( $\bar{H}_p$ ) moyens pondérés de chaque population. :

$$\bar{R}_p = \frac{\sum N_i R_i}{\sum N_i}, \quad \bar{H}_p = \frac{\sum N_i H_i}{\sum N_i}$$

où  $N_i$  est le nombre de grains d'un diamètre  $R_i$  (et d'une hauteur  $H_i$ ). Chaque grain est considéré comme cylindrique dont la surface latérale est donnée par

$$S_g = 2\pi \bar{R}_p \bar{H}_p$$

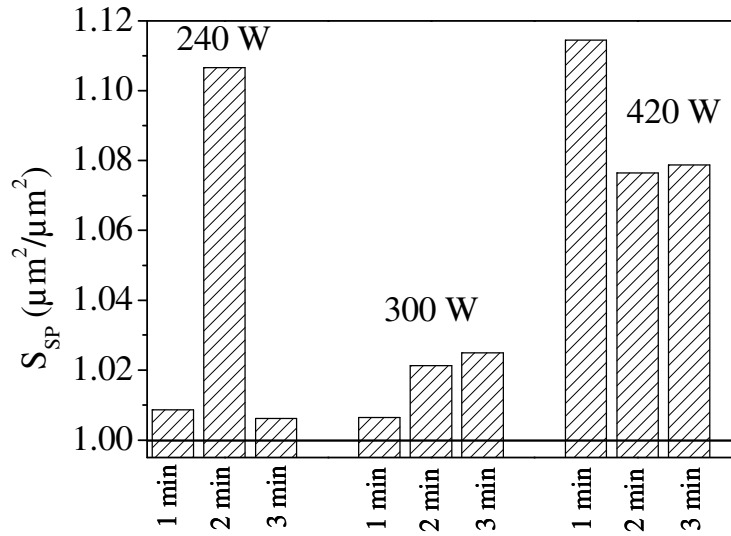
La surface latérale totale de grains est égale à la surface d'un grain multipliée par le nombre total de grains :

$$S_{tot} = S_g * \sum N_i$$

La surface spécifique sera donnée par l'addition de la surface latérale totale des grains et de la surface non-structurée, toutes deux divisées par la surface d'une image AFM ( $S_{AFM}$ ). Ainsi, la surface spécifique ( $S_{sp}$ ) est calculée comme la somme de la surface non-structurée ( $1 \mu m^2$ ) et de la surface latérale des grains, présents sur  $1 \mu m^2$ .

$$S_{SP} = 1 + \frac{S_{tot}}{S_{AFM}}$$

Les résultats de ce calcul sont présentés sur la Figure 3-25.



**Figure 3-25. Surface spécifique des nanostructures obtenues par dépôt à deux étapes pour différentes durées et puissances de la première étape. La puissance et le temps de la deuxième étape sont fixés à  $P = 60$  W et  $t = 26$  min respectivement.  $T_{\text{ANi}}=40^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^\circ\text{C}$ .**

Cette figure montre que la surface spécifique n'augmente pas beaucoup pour ces surfaces nanostructurées par rapport à la surface lisse. Au maximum, elle est augmentée de 10% par rapport à la surface lisse ( $1,1 \mu\text{m}^2$  contre  $1 \mu\text{m}^2$ ). Ces maxima correspondent aux paramètres plasma suivants  $t = 1$  min -  $P = 420$  W et à  $t = 2$  min -  $P = 240$  W. Ces deux conditions donnent lieu à des morphologies similaires avec une surface spécifique maximale. La raison de cette similarité peut être liée à la combinaison optimale de la puissance (la vitesse d'échauffement du substrat) et de la température atteinte. Afin de quantifier les énergies mises en jeu dans ces deux cas et mettre en évidence un paramètre commun, nous allons déterminer le rapport entre l'énergie totale injectée dans le plasma et l'énergie d'agitation thermique de la surface. L'énergie totale injectée est donnée par :

$$E_p = P \times t$$

où  $E_p$  – l'énergie injectée dans le plasma (J),  $P$  – la puissance de décharge (W),  $t$  – la durée de la première étape. L'énergie d'agitation thermique est calculée par la relation suivante :

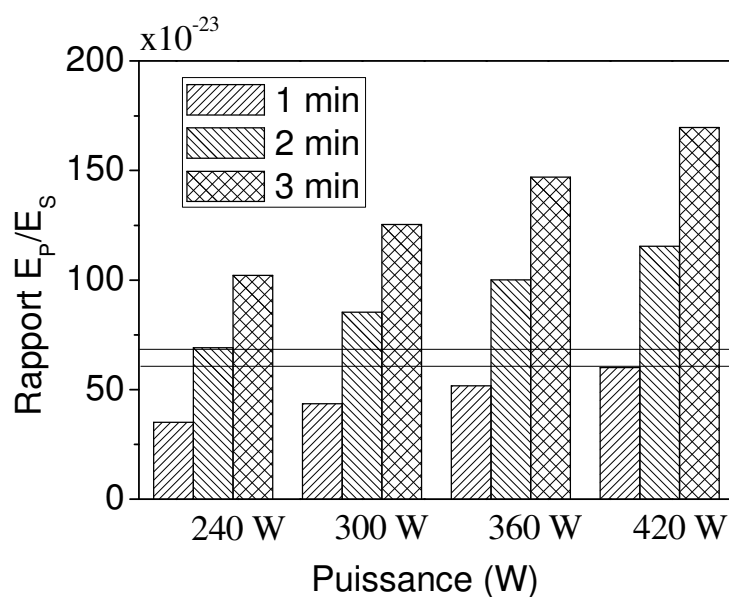
$$E_s = k \times T_s$$

où  $E_s$  – l'énergie thermique de la surface (J),  $k$  – la constante de Boltzmann (J/K),  $T_s$  – la température du substrat à la fin de la première étape. Le calcul de  $E_p$  et  $E_s$  ainsi que le rapport de ces énergies sont présentés dans le Tableau 3-6.

**Tableau 3-6. Rapport de l'énergie injectée et de l'énergie thermique de la surface.**

P, W	t, s	$E_p$ , J	$T_s$ , K	$E_s$ , Jx10 <sup>-23</sup>	$E_p/E_s$ (x10 <sup>-23</sup> )
240	60	14400	297	410	35
	120	28800	302	417	69
	180	43200	306	423	102
300	60	18000	299	413	44
	120	36000	306	422	85
	180	54000	312	431	125
360	60	21600	303	418	52
	120	43200	313	432	100
	180	64800	319	441	147
420	60	25200	304	420	60
	120	50400	317	437	115
	180	75600	323	446	170

En utilisant ces données, nous allons construire un graphe représentant ce rapport en fonction des paramètres de la première étape (Figure 3-26).



**Figure 3-26. Rapport des énergies injectée et thermique de la surface en fonction de différents paramètres de la première étape.**

Ce graphe montre que les conditions qui donnent des surfaces les plus structurées (2 min-240 W et 1 min-420 W) ont des rapports d'énergies proches. Cela correspond au rapport optimal entre la puissance et la température à la fin de la première étape. Par conséquent, nous allons nous baser sur ces deux puissances pour l'étude suivante.

### 3.2.2. Dépôt à trois étapes

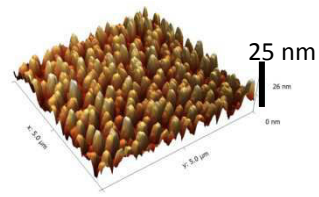
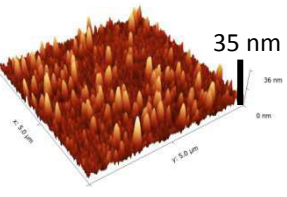
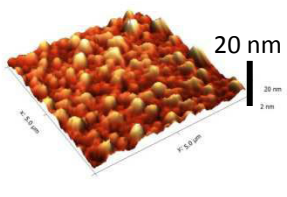
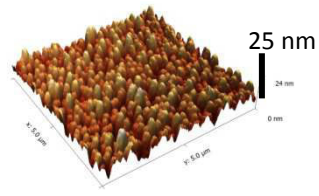
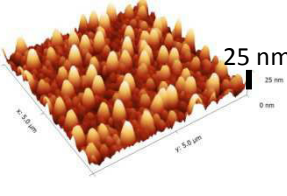
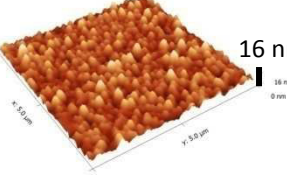
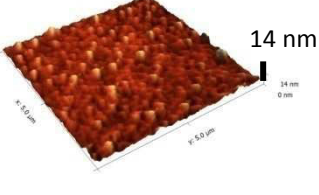
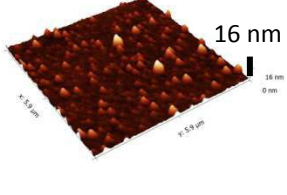
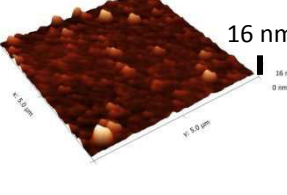
Comme il a été décrit précédemment, la variation de puissance au cours du dépôt permet de synthétiser une couche nanostructurée avec préservation de l'entité monomère. D'après l'étude du dépôt à deux étapes, une diffusion et une auto-association des espèces déposées se produisent lors de la première étape. Ce processus est déclenché par l'échauffement du substrat sous l'effet probable du bombardement par les espèces de la phase plasma. Ainsi, en contrôlant la température du substrat de manière précise, il doit être possible de contrôler la diffusion et donc la morphologie du dépôt. Un simple contrôle thermique est difficile à mettre au point expérimentalement car le phénomène décrit se produit sur l'extrême surface du substrat et non dans son épaisseur. Par contre, un contrôle spécifique des paramètres plasma (puissance et durée de décharge) devrait permettre d'imposer une vitesse d'échauffement de la surface et ainsi d'accéder à différentes morphologies. Dans cette section, nous allons présenter les nanostructures de surface obtenues par cette technique de variation des paramètres plasma.

L'échauffement du substrat est dépendant des paramètres puissance et temps. Aussi, avons-nous choisi d'appliquer une forte puissance (420 W pour la première étape et 240 W pour la deuxième étape, cf. section 3.2.1.2) avec des durées variables (entre 1 et 3 min) pour les deux premières étapes, la dernière et troisième étape sera, elle, conduite à la puissance minimale de 60 W et à une durée fixe de 26 min. Ces conditions permettent l'échauffement rapide de la surface conduisant à la nanostructuration.

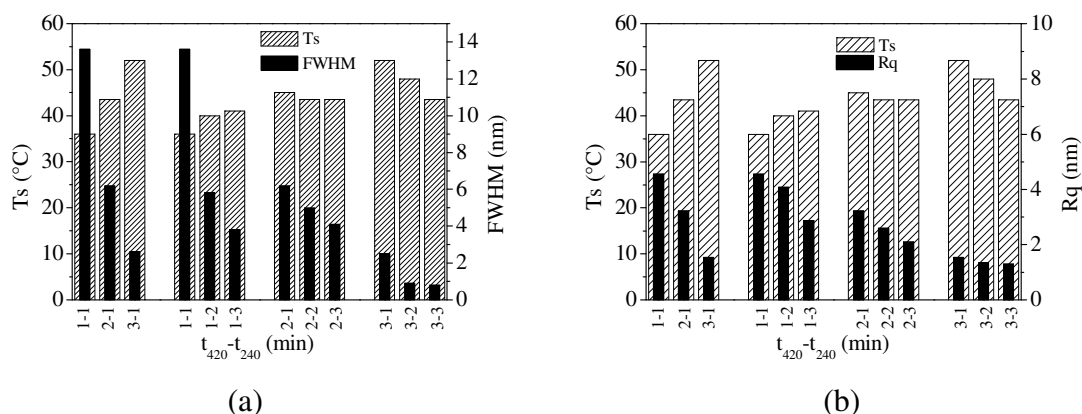
Les images correspondant à ces variables sont regroupées dans le

Tableau 3-7.

**Tableau 3-7. Images AFM des tri-couches de PANi synthétisées pour des temps des deux premières étapes variables et à  $t_{60}=26$  min. Dimensions des images  $5 \times 5 \mu\text{m}$ .**

$t_{240}$ $t_{420}$	1 min	2 min	3 min
1 min			
2 min			
3 min			

D'après ce tableau, la nanostructuration de la couche organique est très dépendante de la durée de chaque étape. En effet, la structuration la plus importante se produit pour des durées  $t_{420}$  et  $t_{240}$  courtes (1 min). Au-delà, les structures formées sont détruites. Cela confirme l'hypothèse que la structuration observable lors du dépôt à forte puissance et à temps court est due à l'action de la chaleur venant de la phase plasma. Cette chaleur favorise la formation de nanostructures au début mais conduit à leur disparition aux temps plus longs. Pour les surfaces de ce type, les nanostructures ne peuvent pas être distinguées du « fond ». Par conséquent, leurs distributions en taille et en diamètre ne sont pas des paramètres adaptés pour quantifier la structuration. De plus, les couches obtenues à  $t_{420}=3$  min sont très peu structurées ce qui rend impossible la comparaison avec les autres types de surface. Pour cette raison, dans cette section, nous allons décrire les surfaces à l'aide de la largeur totale à mi-hauteur (FWHM, *Full Width at Half Maximum*) des distributions en hauteur de *toute la surface* et par sa rugosité  $R_q$ .



**Figure 3-27. Influence de la durée de chaque étape sur : a) la FWHM de la distribution en hauteur ; b) la rugosité  $R_q$ .**

Ces figures montrent la disparition progressive de la nanostructuration de la surface de PANi (traduite par la décroissance de  $R_q$  et par le rétrécissement de la distribution en hauteur) lorsque les durées de la première et de la deuxième étapes augmentent. Pour les échantillons  $t_{420} < 2$  min, le lissage de la surface est dû à l'augmentation de la température lors de la deuxième étape alors que pour  $t_{420} \geq 2$  min, elle est liée au facteur cinétique. Ainsi, à  $t_{420} = 2$  min, la température atteint une valeur qui correspond à celle de  $T_E$  de 240 W. La surface alors ne s'échauffe plus, la température est maintenue constante et la durée joue le rôle principal dans ce cas. Plus elle est longue, plus la surface s'aplatit. Le même raisonnement s'applique au cas  $t_{420} = 3$  min. La surface est chauffée lors de la première étape au-delà de la température d'équilibre de la deuxième étape (52°C contre 43,5°C). Il est impossible de tenir compte de la vitesse de refroidissement c'est pourquoi les températures données pour les échantillons 3-2 et 3-3 (entre 42°C et 47°C) sont plutôt indicatives. Dans ces cas, le facteur temps joue aussi un rôle primordial dû à l'absence d'un changement significatif de  $T_s$ .

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité d'obtenir des nanostructures de polyaniline par dépôt direct. La structure chimique de la polyaniline est très dépendante de la température du substrat, de la pression du monomère et de la puissance appliquée. La meilleure conservation de l'entité monomère est assurée à la pression de la vapeur élevée (température de l'aniline 40°C), avec le substrat froid (10°C) et à la puissance de 60 W. Néanmoins, ces conditions ne sont pas favorables à l'obtention des nanostructures polymères.

Lorsque la puissance délivrée dans l'enceinte du réacteur est élevée ( $P = 240 \text{ W} - 420 \text{ W}$ ), l'apparition des nanostructures sur la surface est observable. Cette structuration est attribuée à la diffusion et à l'association des espèces déposées sur la surface. La température joue un rôle primordial dans ce processus. En effet, la surface est chauffée lors du dépôt à des puissances fortes. Lorsque la température du substrat atteint un certain niveau (35-40°C), la structuration de surface survient, par contre les structures formées disparaissent aux temps de dépôt trop longs (3 min typiquement). Le polymère ainsi structuré ne conserve pas la structure chimique du monomère. Cet inconvénient peut être surmonté par la variation de puissance au cours du dépôt. Ainsi, les nanostructures formées sont recouvertes par du polymère qui conserve des entités monomères. Par conséquent, la surface structurée avec la composition chimique préservée est obtenue.

Néanmoins, la taille de ces structures reste limitée par la capacité de diffusion des espèces déposées au cours du processus. Il existe un certain domaine optimal de couple Puissance-Temps qui permet de synthétiser une surface structurée. En dehors de ce domaine, la surface reste lisse ou très peu structurée. Cela entraîne des limitations de taille de structures formées. En utilisant un nombre d'étapes différent avec une puissance différente pour chacune, il est possible d'ajuster finement la morphologie de surface. En fonction du type de surface visée, les procédés à plusieurs étapes de différentes puissances peuvent être utilisés.

## Références

1. Yasuda, H. *Plasma Polymerization*. (Elsevier Science, 1985).
2. Yasuda, H. & Hirotsu, T. Critical evaluation of conditions of plasma polymerization. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **16**, 743–759 (1978).
3. Debarnot, D., Mérian, T. & Poncin-Epaillard, F. Film Chemistry Control and Growth Kinetics of Pulsed Plasma-Polymerized Aniline. *Plasma Chem. Plasma Process.* **31**, 217–231 (2011).
4. Mérian, T. Etude de la polymérisation plasma, en mode continu ou pulsé, de l'aniline et de la 3-fluoroaniline : Application à la détection de gaz , l'ammoniac. (2009).
5. Mérian, T., Debarnot, D., Rouessac, V. & Poncin-Epaillard, F. Ammonia absorption study of pulsed-plasma polyaniline by quartz crystal microgravimetry and UV/vis spectrometry. *Talanta* **81**, 602–608 (2010).
6. Wang, J., Neoh, K. G., Zhao, L. & Kang, E. T. Plasma polymerization of aniline on different surface functionalized substrates. *J. Colloid Interface Sci.* **251**, 214–24 (2002).
7. Wang, J., Wang, J., Zhang, X. & Wang, Z. Assembly of polyaniline nanostructures. *Macromol. Rapid Commun.* **28**, 84–87 (2007).
8. Gong, X., Dai, L., Mau, A. W. H. & Griesser, H. J. Plasma-Polymerized Polyaniline Films : Synthesis and Characterization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **36**, 633–643 (1998).
9. Libert, J., Cornil, J., dos Santos, D. A. & Brédas, J. L. From neutral oligoanilines to polyanilines: A theoretical investigation of the chain-length dependence of the electronic and optical properties. *Phys. Rev. B* **56**, 8638–8650 (1997).
10. Evans, J. C. The vibrational assignments and configuration of aniline, aniline-NHD and aniline-ND<sub>2</sub>. *Spectrochim. Acta* **16**, 428–442 (1960).
11. Bhat, N. V. & Joshi, N. V. Structure and Properties of Plasma-Polymerized Thin Films of Polyaniline. *Plasma Chem. Plasma Process.* **14**, 151–161 (1994).
12. Cruz, G. J., Morales, J., Castillo-Ortega, M. M. & Olayo, R. Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization. *Synth. Met.* **88**, 213–218 (1997).
13. Sarma, B. K., Pal, A. R., Bailung, H. & Chutia, J. Extended Conjugation in Polyaniline Like Structure Prepared by Plasma Polymerization Suitable for Optoelectronic Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* **31**, 741–754 (2011).
14. Lakshmi, G. B. V. S., Dhillon, A., Siddiqui, A. M., Zulfequar, M. & Avasthi, D. K. RF-plasma polymerization and characterization of polyaniline. *Eur. Polym. J.* **45**, 2873–2877 (2009).
15. Paterno, L. G., Manolache, S. & Denes, F. Synthesis of polyaniline-type thin layer structures under low-pressure RF-plasma conditions. *Synth. Met.* **130**, 85–97 (2002).
16. Kumar, R., Singh, S. & Misra, A. . K. Development of NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Plasma Polymerized Nanostructure Polyaniline Thin Film. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* **9**, 997–1006 (2010).
17. Tiwari, A. *et al.* Nanofibrous polyaniline thin film prepared by plasma-induced polymerization technique for detection of NO<sub>2</sub> gas. *Polym. Adv. Technol.* **21**, 615–620 (2010).



18. Tamirisa, P. A., Liddell, K. C., Pedrow, P. D. & Osman, M. A. Pulsed-plasma-polymerized Aniline Thin Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **93**, 1317–1325 (2004).
19. Michel, M. *et al.* Atmospheric plasma deposition: A new pathway in the design of conducting polymer-based anodes for hydrogen fuel cells. *Fuel Cells* **10**, 932–937 (2010).
20. Golczak, S., Kanciurowska, A., Fahlman, M., Langer, K. & Langer, J. J. Comparative XPS surface study of polyaniline thin films. *Solid State Ionics* **179**, 2234–2239 (2008).
21. Yue, J. & Epstein, A. J. XPS Study of Self-Doped Conducting Polyaniline and Parent Systems. *Macromolecules* **24**, 4441–4445 (1991).
22. Jousseaume, V., Morsli, M. & Bonnet, A. XPS study of aged polyaniline films. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 3730–3736 (2003).
23. Jousseaume, V., Morsli, M., Bonnet, A. & Lefrant, S. X-ray photoelectron spectroscopy of conducting polyaniline and polyaniline-polystyrene blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 1209–1214 (1998).
24. Robins, J. L. Thin film nucleation and growth kinetics. *Appl. Surf. Sci.* **33/34**, 379–394 (1988).
25. Yasuda, H., Hirotsu, T. & Olf, H. G. Polymerization of organic compounds in an electrodeless glow discharge. X. Internal stress in plasma polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **21**, 3179–3184 (1977).
26. Hopcroft, M. A., Nix, W. D. & Kenny, T. W. What is the Young's Modulus of Silicon? *J. Microelectromechanical Syst.* **19**, 229–238 (2010).
27. Reiter, G. *et al.* Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting. *Nat. Mater.* **4**, 754–758 (2005).
28. Gabriele, S. *et al.* Viscoelastic Dewetting of Constrained Polymer Thin Films. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **44**, 3022–3030 (2006).

# **Chapitre 4. Synthèse des nanostructures PANi par traitement par plasma d'argon (approche « top-down »)**

## **SOMMAIRE**

Introduction .....	111
4.1. Structure chimique .....	111
4.2. Structure morphologique.....	113
4.2.1. Influence du débit de gaz .....	113
4.2.2. Influence de la puissance et du temps de traitement .....	117
4.2.3. Influence de la polarisation du substrat.....	120
Conclusion.....	124
Références .....	125

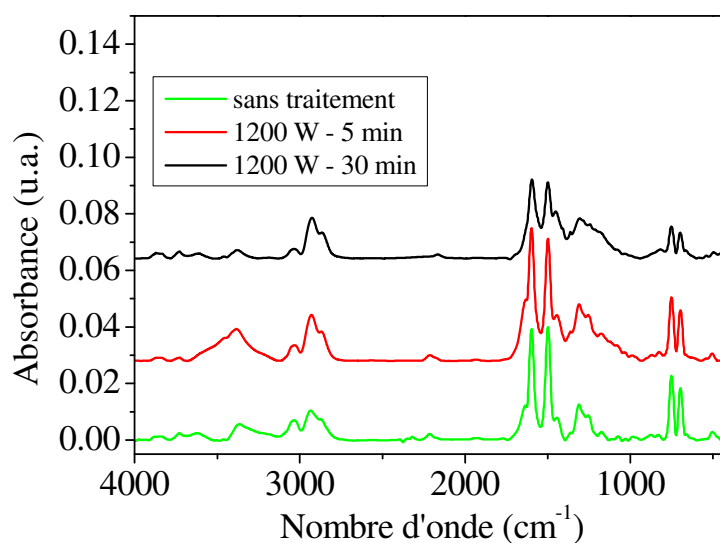
## Introduction

Cette partie porte sur la synthèse de nanofibres de PANi par traitement par plasma d'argon (synthèse « top-down »). Dans la partie 3, nous avons montré que la morphologie des polymères obtenus par la synthèse « bottom-up » peut être finement contrôlée par la variation de la puissance mais les nanostructures synthétisées sont plutôt des grains. Une méthode prometteuse est le traitement du polymère par plasma d'argon afin d'enlever du matériau de manière sélective.

De nombreux travaux existent sur ce procédé<sup>1-6</sup> mais tous concernent la gravure d'un polymère industriel et aucun travail ne concerne des couches minces. Certains auteurs relient la sélectivité de la gravure à la cristallinité du polymère.<sup>1-3</sup> Les cristallites jouent le rôle de masque grâce à leur densité, qui est supérieure à celle du reste du matériau. D'autres auteurs rapportent le dépôt des particules de métal, issues de la pulvérisation des parois du réacteur lors du processus.<sup>4,7,6</sup> Ces particules agissent de la même façon que des cristallites (Cf. chapitre bibliographique). En revanche, la configuration du réacteur utilisé dans ce travail ne permet pas la pulvérisation des parois et donc les particules métalliques ne se déposent pas sur le substrat au cours du processus. Nous allons appliquer la gravure sur la PANi déposée par PECVD afin d'obtenir des nanofibres. Le gaz choisi pour la gravure de la PANi est l'argon. La raison de ce choix est liée au mécanisme de la gravure. Par leur masse importante, les ions d'argon apportent une quantité de mouvement et d'énergie suffisante pour rompre des liaisons en surface et pulvériser ainsi le matériau. D'autres gaz, comme l'oxygène par exemple, sont moins efficaces (masse atomique plus faible) et, de plus, peuvent réagir chimiquement avec le polymère. La composition chimique de la couche se voit alors altérée. La structure chimique et la morphologie du polymère après gravure vont être étudiées dans cette partie.

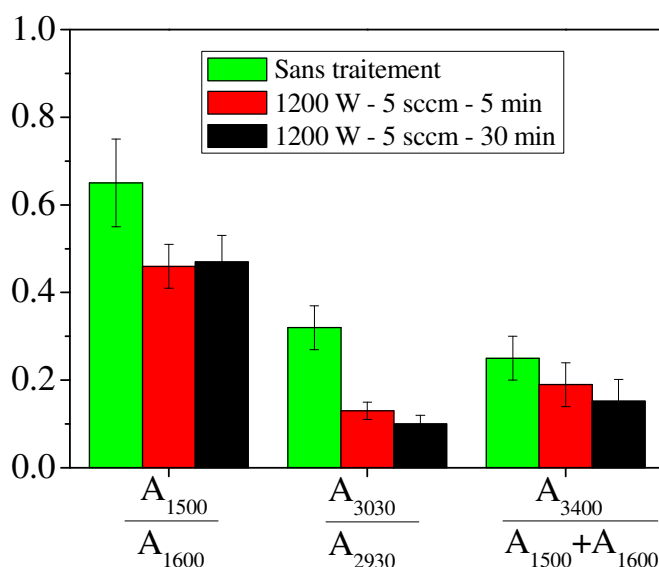
### 4.1. Structure chimique

Pour déterminer l'influence du traitement par plasma sur la structure chimique de la couche PANi, nous avons choisi les conditions de gravure les plus « dures » : la puissance utilisée s'élève à 1200 W et la durée de traitement à 5 min et 30 min. Le débit d'argon est fixé à 5 sccm (0,1 Pa). Les spectres FT-IR de ces deux polymères sont présentés sur la Figure 4-1.



**Figure 4-1.** Spectres FT-IR de la PANi déposée à 60 W pendant 30 min sans traitement et avec traitement à 1200 W pendant 5 min et 30 min.  $Q_{Ar}=5$  sccm (0,1 Pa).

Le changement peut être quantifié par le rapport entre les aires des bandes correspondant au caractère aromatique et aliphatique ( $A_{1500}/A_{1600}$ ), insaturé et saturé ( $A_{3030}/A_{2930}$ ) ainsi que l'aire de la bande située à  $3400\text{ cm}^{-1}$  et correspondant au groupement  $-NH-$ . Les résultats de ce calcul sont présentés sur la Figure 4-2.



**Figure 4-2.** Evolution du rapport des aires de bandes  $A_{1500}/A_{1600}$ ,  $A_{3030}/A_{2930}$  et de  $A_{3400}/(A_{1500}+A_{1600})$ .

D'après cette figure, le rapport  $A_{1500}/A_{1600}$  est influencé par le traitement mais ne dépend pas de sa durée. En revanche, le rapport  $A_{3030}/A_{2930}$  diminue rapidement lors de l'augmentation du temps de traitement. Cela signifie qu'avec le temps, la destruction des liaisons insaturées non-aromatiques est plus prononcée que celle des noyaux aromatiques. L'explication de cette sélectivité est liée à l'énergie des liaisons aromatiques plus importante par rapport aux liaisons insaturées non-aromatiques. La diminution du rapport  $A_{3400}/A_{C=C}$  est probablement due à la perte de l'atome d'hydrogène par le groupement amine lors du traitement.

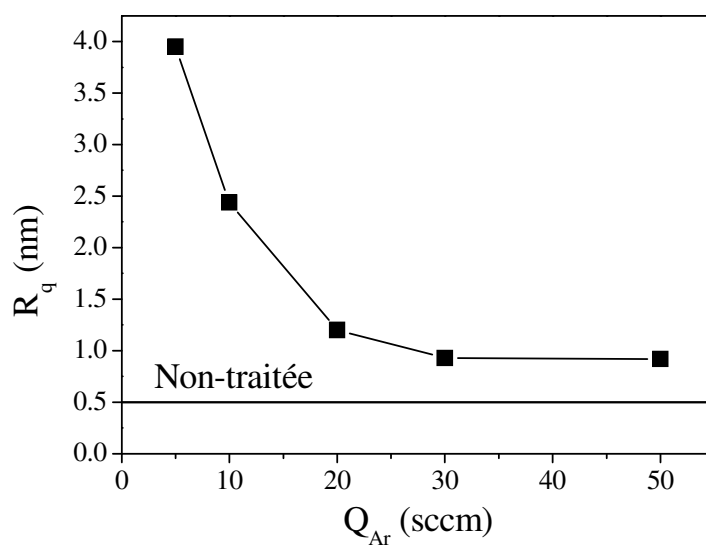
Ces résultats doivent être exploités avec attention car la spectroscopie Infrarouge est faite en mode transmission. Comme il a déjà été mentionné, les spectres enregistrés reflètent la structure moyenne sur toute l'épaisseur de la couche. Cela veut dire que la surface de la PANi peut être totalement détruite par la gravure mais dans la masse, la structure chimique est plus ou moins préservée.

## 4.2. Structure morphologique

Dans cette partie, nous nous intéressons à la morphologie d'une couche de polymère non-structurée (déposée à une puissance minimale) exposée à la décharge d'argon. La polyaniline est déposée à 60 W pendant 30 min ( $T_{ANi}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}\text{C}$ ). Le polymère ainsi obtenu montre une surface lisse ( $R_q=0,45$  nm contre 0,23 nm pour le silicium) sans morphologie particulière. Après le dépôt de la PANi, l'argon est introduit dans le réacteur avec un débit compris entre 5 et 50 sccm et le plasma est déclenché.

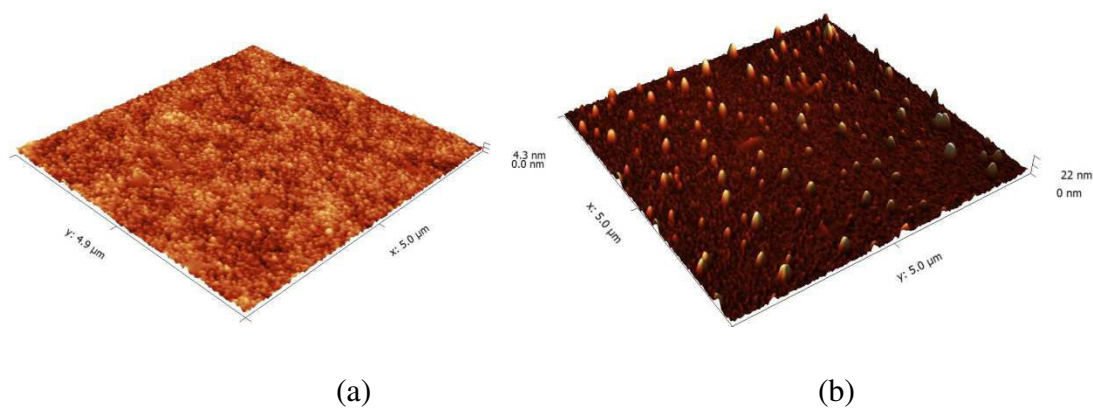
### 4.2.1. Influence du débit de gaz

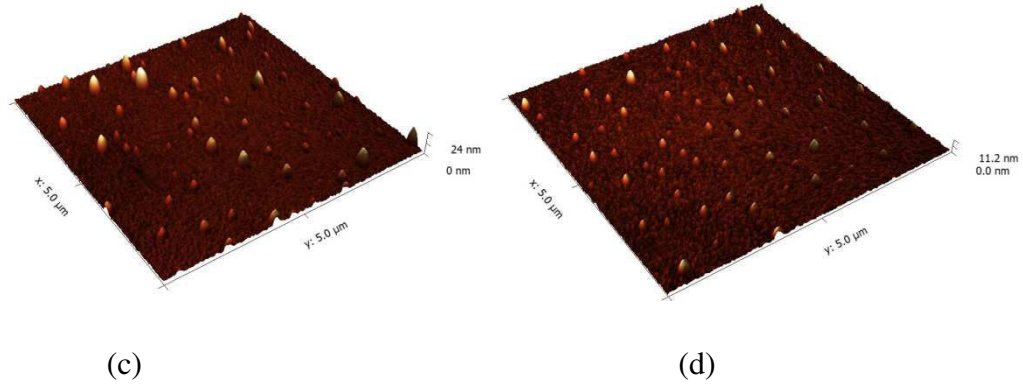
Le débit du gaz et sa pression jouent des rôles importants dans le traitement du matériau. Dans le cas du réacteur utilisé dans ce travail, la pression est gouvernée par le débit de gaz et ne peut pas en être découplée. La gamme de débits utilisée s'étend de 5 jusqu'à 50 sccm. L'évolution de la rugosité de la couche avec le débit d'argon est présentée sur la Figure 4-3.



**Figure 4-3. Evolution de la rugosité du film en fonction du débit d'argon. Synthèse du film :  $T_{ANi}=40^{\circ}C$ ,  $T_{sub}=10^{\circ}C$ ,  $t=30$  min,  $P=60$  W. Traitement du film par Ar :  $t=5$  min,  $P=420$  W. La ligne continue correspond à la PANi non-traitée.**

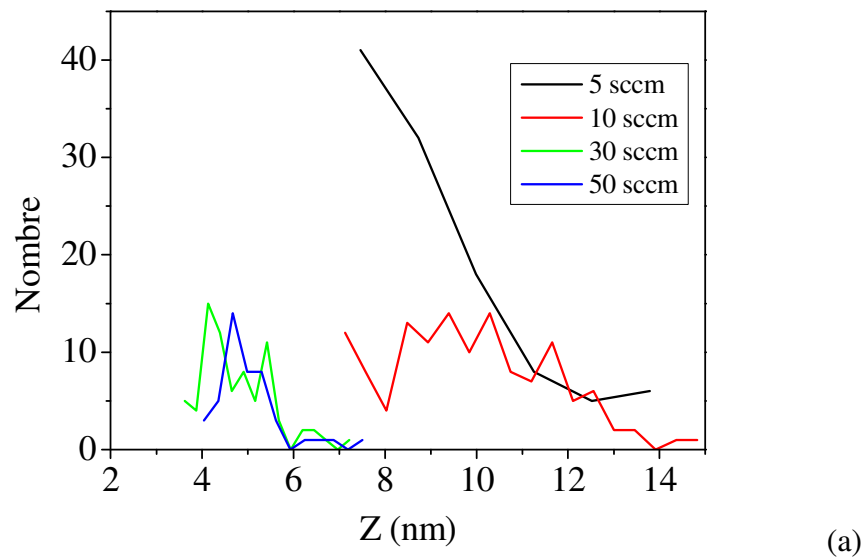
Cette figure montre que la rugosité augmente brusquement après le traitement par plasma d'argon à faible débit (de 0,45 nm jusqu'à 4 nm à 5 sccm) et puis diminue jusqu'à 1 nm (à 30 sccm). Au-delà (30 sccm), elle reste stable. Les images correspondant à ce graphe sont présentées sur la Figure 4-4.



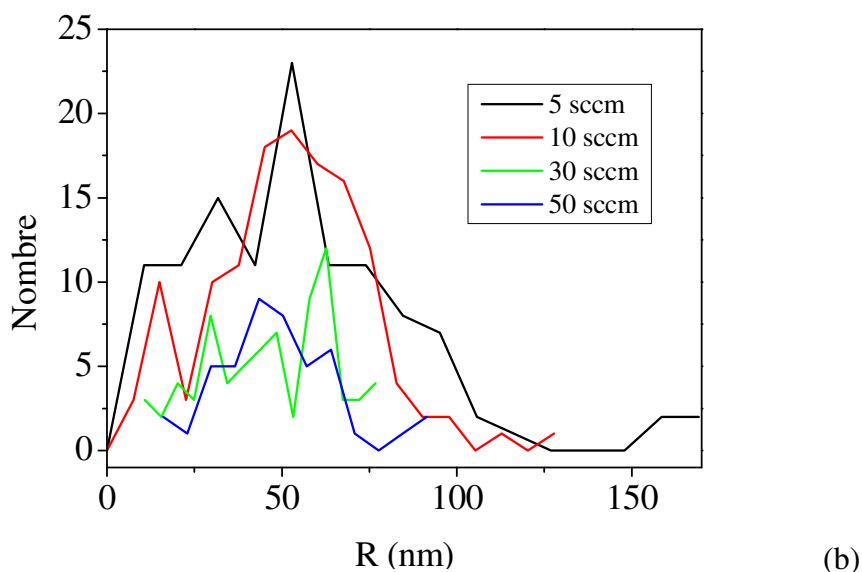


**Figure 4-4. Images AFM de PANi : a) non-traitée ; b) 5 sccm ; c) 10 sccm ; d) 30 sccm. P=420 W, t=5 min.**

La Figure 4-4 montre l'absence de structure morphologique particulière sur la surface de PANi non-traitée mais des grains commencent à apparaître lors du traitement par l'argon (5 sccm). La densité de ces formations diminue avec l'augmentation du débit (10 sccm) et elles disparaissent à un débit trop important (30-50 sccm). Les distributions en hauteur et en rayon des grains sont présentées sur la Figure 4-5.







**Figure 4-5. Distributions en hauteur (a) et en rayon (b) des grains formés sur la surface de la PANi traitée à différents débits d'argon.**

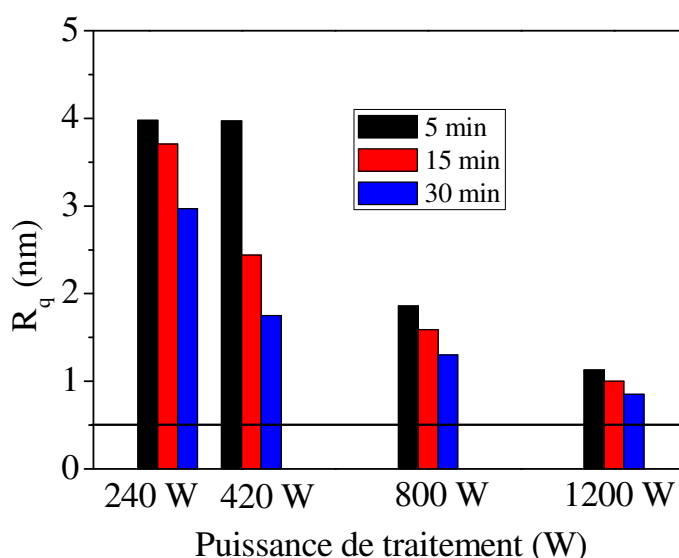
Ces distributions reflètent les images de la Figure 4-4. La surface la plus structurée est obtenue lorsque le débit d'argon est faible (5 sccm). Puis, les distributions tendent au rétrécissement et au décalage vers des valeurs de hauteur et de rayon plus basses.

Dans la littérature, généralement, la densité des nanostructures formées par la gravure augmente avec l'augmentation de la pression (donc du débit).<sup>8</sup> Cela est expliqué par la densité plus importante des ions créés dans la phase plasma à forte pression. Dans notre cas, l'évolution est inverse et ce comportement pourrait être expliqué par une gravure concurrentielle à la formation des nanostructures avec l'augmentation de la pression. En effet, l'augmentation de la pression a deux effets opposés du point de vue de l'énergie globale déposée à la surface par les ions : augmentation par le flux d'ions et diminution par l'énergie individuelle. La deuxième se produit si le potentiel du plasma, et donc l'énergie individuelle des ions  $E_i \sim q(V_p - V_f)$ , diminue de manière conséquente. Toutefois, dans le domaine opératoire utilisé, le premier effet est généralement plus important que le deuxième, l'effet résultant étant une augmentation de l'énergie déposée. Celle-ci permettrait d'activer la gravure des nanostructures et de reformer la surface par une distribution de l'énergie en surface. Bien évidemment, cette hypothèse doit être confirmée par une caractérisation du plasma pour en déterminer la densité ionique et les

potentiels (plasma et flottant). Dans ce qui suit, nous tenons compte des résultats expérimentaux obtenus et allons considérer le débit de 5 sccm.

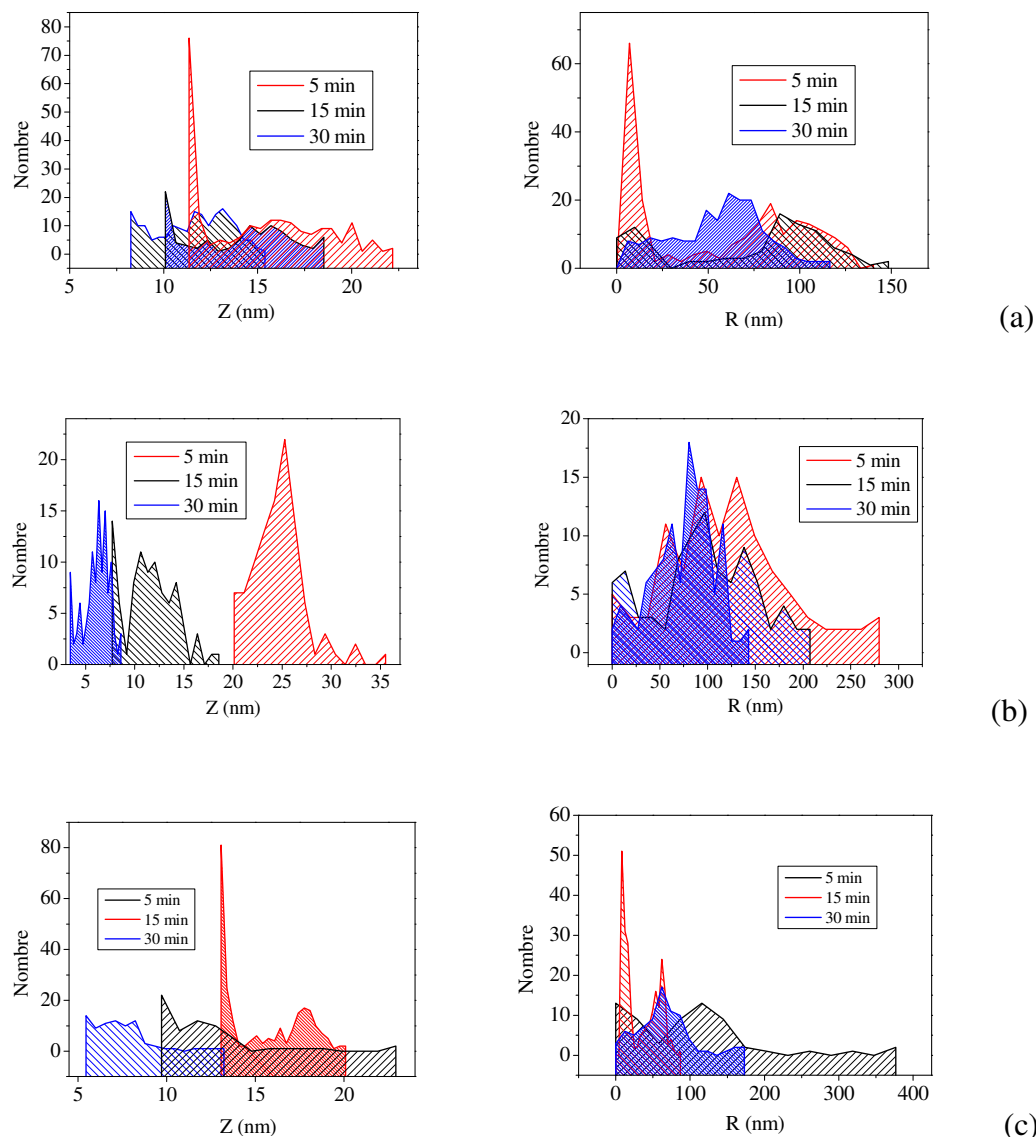
#### 4.2.2. Influence de la puissance et du temps de traitement

Les études de la gravure des polymères en masse (« bulk ») ont montré la croissance linéaire de la hauteur des fibres avec le temps de traitement.<sup>2,9,10</sup> Ce comportement est dû à la formation d'agrégats sur la surface du polymère qui agissent ensuite comme des masques pour la gravure. Plus le temps de gravure est long, plus de matériau est enlevé. Nous allons utiliser des puissances de 240 W à 1200 W pour des temps de traitement de 5 min à 30 min. Les valeurs de la rugosité des surfaces ainsi synthétisées sont regroupées sur la Figure 4-6.



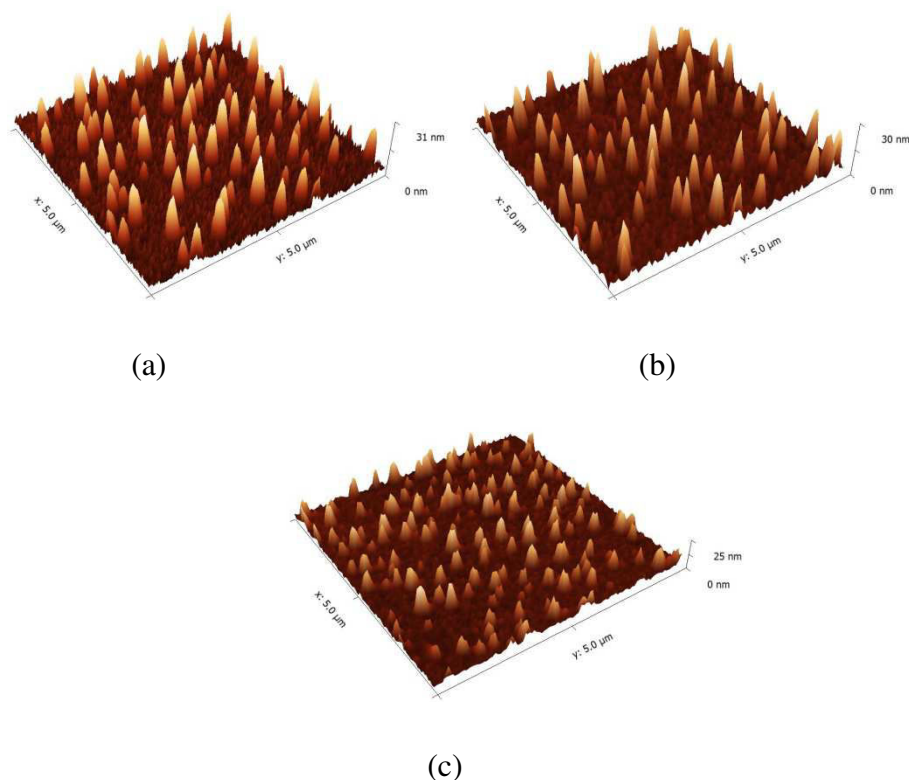
**Figure 4-6. Evolution de la rugosité de la PANi en fonction de la puissance et du temps de traitement. La ligne continue représente la rugosité de la PANi non-traitée.**

Ce graphe montre que la structuration diminue avec l'augmentation de la durée de traitement. Quant à la puissance, le maximum de structuration se trouve vers les valeurs intermédiaires (240 W – 420 W). Au-delà, les valeurs de la rugosité de surface sont plus basses, mais la tendance de diminution avec le temps est conservée. Les distributions en hauteur et en rayon correspondant à 240 W, 420 W et 1200 W sont présentées sur la Figure 4-7.



**Figure 4-7. Distributions en hauteur (à gauche) et en rayon (à droite) des nanostructures obtenues aux différents temps de traitement : a) 240 W ; b) 420 W ; c) 1200 W.  $Q_{Ar}=5$  sccm.**

D'après ces distributions, la hauteur des nanostructures formées est maximale aux temps de traitement courts (5 min). L'évolution des distributions en rayon est plus complexe mais la tendance générale de rétrécissement et de déplacement vers des valeurs basses est la même que pour la hauteur. Ainsi, il est possible de conclure que les nanostructures apparaissent au début du traitement mais diminuent en hauteur et en diamètre lorsque le temps de traitement augmente, quelle que soit la puissance appliquée. En revanche, leur quantité reste presque inchangée. Les images AFM correspondant à ces distributions sont présentées sur la Figure 4-8.



**Figure 4-8. Images AFM de la PANi traitée à 240 W aux temps de traitement : a) 5 min ; b) 15 min ; c) 30 min.**

Ce comportement est contradictoire avec les résultats rapportés dans la littérature.<sup>1,4,11</sup> D'après différents auteurs,<sup>1,4,11</sup> la hauteur des nanofibres augmente de façon linéaire avec le temps de traitement. Dans notre cas, le maximum des distributions (de la hauteur et du diamètre) se déplace vers des valeurs plus petites avec le temps. Ce comportement peut être expliqué par les mêmes mécanismes qui gouvernent la structuration lors de la synthèse « bottom-up », à savoir la croissance des nanostructures par l'auto-association des espèces de PANi déposées au cours de la polymérisation. Ici, la diffusion peut être aussi activée par l'échauffement du film et la diminution de la structuration peut être expliquée par l'échauffement excessif entraînant un comportement « liquide » du film. Cette hypothèse est confirmée aussi par la taille des nanostructures qui est du même ordre de grandeur que pour la synthèse « bottom-up ». De plus, les valeurs de la surface spécifique sont proches (Tableau 4-1).

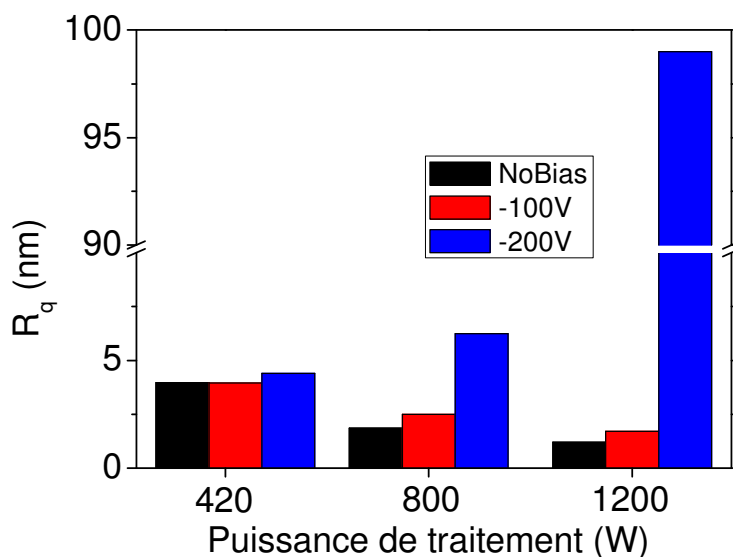
**Tableau 4-1. Surface spécifique de la PANi traitée à des différentes puissances et durées.**

Puissance	Surface spécifique ( $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$ )		
	5 min	15 min	30 min
240 W	1,008	1,007	1,006
420 W	1,005	1,003	1,002
800 W	1,002	1,002	1,001
1200 W	1,001	1,001	1,000

La limitation en taille des nanostructures peut être due à la configuration du réacteur. En effet, l'échantillon se situe dans la post-décharge. Cette position permet de préserver au mieux la structure chimique du monomère lors de la polymérisation plasma, mais le traitement par plasma nécessite des interactions directes plasma-surface. Dans notre cas, ces interactions sont faibles à cause de la grande distance entre le plasma et le substrat. L'augmentation de la rugosité du film est significative mais elle peut être encore améliorée par l'intensification des interactions plasma-surface. Pour cette raison, nous allons utiliser la polarisation du substrat.

#### 4.2.3. Influence de la polarisation du substrat

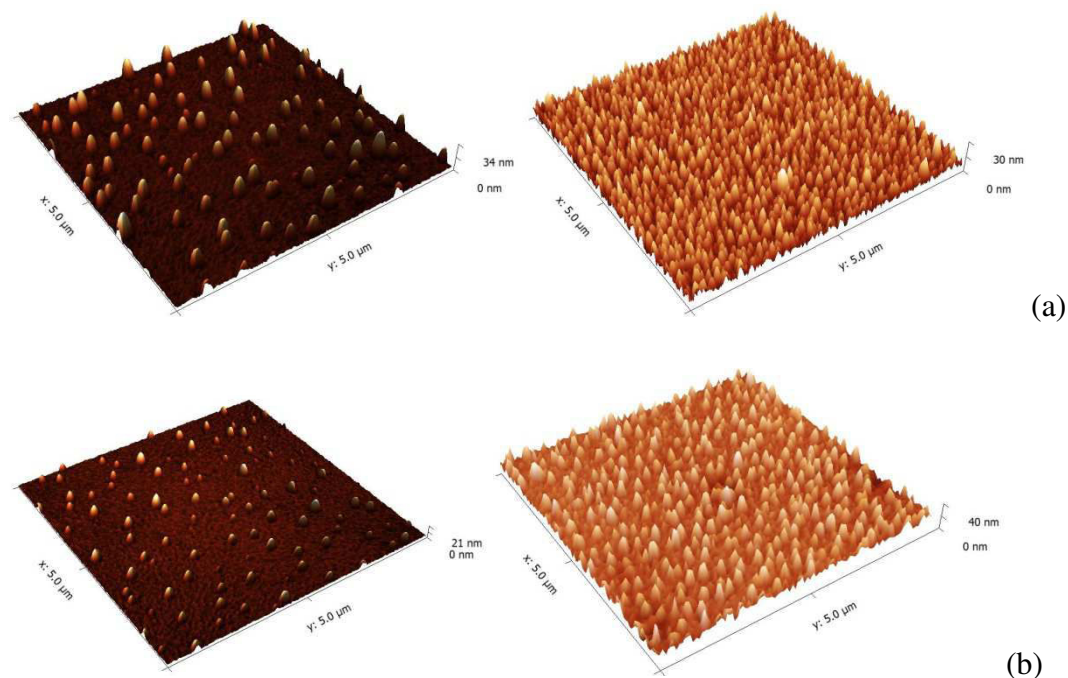
La polarisation du substrat (e.g. application d'un potentiel négatif à l'échantillon afin d'augmenter l'énergie des ions) est un paramètre très important lorsqu'il s'agit du traitement. Jusqu'ici nous avons travaillé au potentiel « flottant » de l'échantillon, c'est-à-dire que la surface, en absence de la polarisation intentionnelle, se met à un potentiel plus négatif que celui du plasma. Maintenant, nous allons appliquer du potentiel négatif supplémentaire à l'aide d'un générateur DC. Les valeurs du potentiel sont fixées à -100 V et -200 V (valeur limite du générateur).



**Figure 4-9. Influence de la polarisation du substrat sur la structuration de la surface.  $Q_{\text{ANi}}=5$  sccm,  $t=5$  min.**

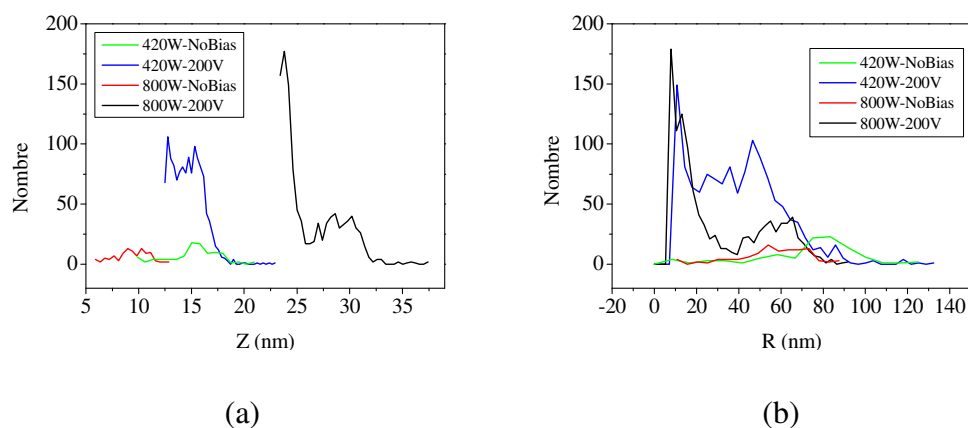
D'après cette figure,  $R_q$  semble peu affectée par la polarisation du substrat à faible puissance. Cependant, les images AFM des surfaces (Figure 4-10) montrent un effet important de la polarisation du substrat sur la densité et la hauteur des structures obtenues. Les images AFM révèlent la morphologie très régulière des surfaces traitées, avec des grains bien définis. Il apparaît donc que  $R_q$  ne doit pas être le seul paramètre à prendre en compte.

D'après la Figure 4-10, la structuration augmente de manière conséquente avec la polarisation. Cela signifie que, à faible débit et temps de traitement court (5 min), la polarisation augmente la « sélectivité » de la gravure par augmentation de l'énergie des ions arrivant sur la surface.



**Figure 4-10.** Images AFM des surfaces obtenues par traitement de la PANi sans polarisation (à gauche) et avec -200 V DC de potentiel (à droite) : a) 420 W ; b) 800 W. Synthèse de PANi : P=60 W, t=30 min. Traitement :  $Q_{Ar}$ =5 sccm, t=5 min.

Nous allons décrire à présent ces surfaces à l'aide des distributions en hauteur et en rayon (Figure 4-11).



**Figure 4-11.** Distribution en hauteur (a) et en rayon (b) des grains obtenus par traitement de la PANi. Synthèse PANi : P=60 W, t=30 min. Traitement :  $Q_{ANI}$ =5 sccm, t=5 min.

D'après ces distributions, le maximum de structuration correspond à 800 W avec -200 VDC de polarisation du substrat.

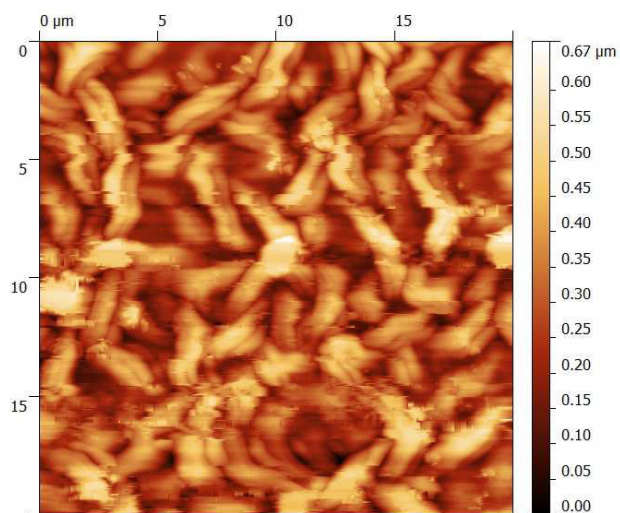
Cette augmentation importante de la structuration avec la polarisation du substrat et à forte puissance est expliquée par la quantité plus importante des ions

arrivant à la surface ce qui produit des interactions ions-polymère plus nombreuses. Le Tableau 4-2 montre le changement conséquent de la surface spécifique avec la polarisation du substrat.

**Tableau 4-2. Surface spécifique de la PANi traitée avec le plasma d'argon.  $Q_{Ar}=5$  sccm,  $t=5$  min.**

Puissance	Surface spécifique ( $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$ )		
	Sans potentiel	-100 V	-200 V
420 W	1,005	1,015	1,024
800 W	1,002	1,021	1,054
1200 W	1,001	1,004	1,141

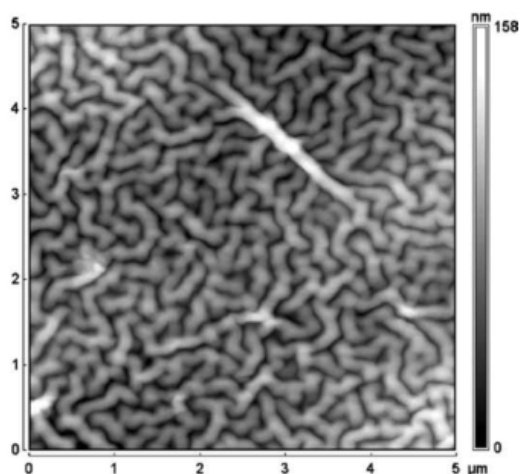
Les surfaces obtenues à 1200 W ne sont pas présentées. Sous l'effet du bombardement ionique très fort, le polymère s'organise de manière présentée sur la Figure 4-12. Cette figure a des dimensions plus grandes que les précédentes ( $20 \times 20 \mu\text{m}$ ) pour plus de clarté.



**Figure 4-12. Image AFM de la surface obtenue après le traitement de la PANi à 1200 W et  $U_{sub} = -200$  VDC.**

Des structures similaires ont été rapportées par Coen *et al.*<sup>12</sup>. Les auteurs ont traité différents polymères (PP et PMMA) par plasma d'hélium et la surface obtenue est présentée sur la Figure 4-13, quelle que soit la nature du polymère.





**Figure 4-13. Topographie de la surface obtenue après traitement du PP par plasma d'hélium.**<sup>12</sup>  $P=25$  W,  $Pression_{He}=0,03$  Pa,  $t=2$  min,  $U_{sub}=-50$  VDC.

Les auteurs attribuent la formation de telles structures au processus de fusion du polymère qui conduit à l'association des chaînes. Dans notre cas, cette explication n'est pas valide car la structure du polymère plasma ne contient pas de chaînes linéaires (ou à deux dimensions) et ne peut pas être fondue. Une des explications possible pour la formation d'une structure similaire est la rétractation de la couche sous l'effet de la chaleur. Comme tout polymère exposé à une haute température, la polyaniline plasma peut se contracter en formant des rides.

## Conclusion

Le traitement par plasma s'est montré efficace pour former des nanostructures à partir d'une couche mince de polyaniline-plasma. En revanche, l'évolution de la morphologie avec le changement de différents paramètres n'est pas la même que rapportée dans la littérature pour les polymères en masse. Ainsi, l'augmentation de la puissance de décharge conduit à la diminution de la structuration. De même, les nanostructures formées disparaissent à des temps de traitement longs.

Pourtant, l'influence du débit de gaz et de sa pression ainsi que la polarisation du substrat montrent des résultats similaires à ceux du polymère « bulk ». La polarisation du substrat influence de manière conséquente la structuration : plus le potentiel est grand, plus les grains de polymère sont grands. Les meilleures conditions, qui assurent la forte structuration morphologique de la PANi, sont les suivantes :  $P=800$  W,  $Q_{Ar}=5$  sccm (0,1 Pa),  $t=5$  min,  $U_{sub}=-200$  VDC. Des nanostructures denses, de taille

allant jusqu'à 40 nm, peuvent être ainsi obtenues. Leur hauteur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par dépôt direct multi-étapes. Cette ressemblance nous conduit à l'hypothèse que l'origine de la structuration de la surface peut être aussi la même : association des espèces de la PANi grâce à l'échauffement du substrat. En effet, la couche synthétisée par PE-CVD est réticulée ce qui rend impossible la création de zones cristallines comme dans le cas d'un polymère « bulk ». De plus, la configuration du réacteur ne permet pas de pulvérisation des parois du réacteur ce qui rend impossible le dépôt de particules métalliques issues des parois sur le substrat. Par conséquent, les méthodes de gravure sélective existantes ne sont pas valides dans notre cas.

## Références

1. Wohlfart, E. *et al.* Nanofibrillar Patterns by Plasma Etching: The Influence of Polymer Crystallinity and Orientation in Surface Morphology. *Macromolecules* **43**, 9908–9917 (2010).
2. Tarrade, J. *et al.* Texturation and superhydrophobicity of polyethylene terephthalate thanks to plasma technology. *Appl. Surf. Sci.* **292**, 782–789 (2014).
3. Di Mundo, R., *et al.* Nano-texturing of Transparent Polymers with Plasma Etching: Tailoring Topography for a Low Reflectivity. *Plasma Process. Polym.* **9**, 947–954 (2012).
4. Du, K., *et al.* Fabrication of polymer nanowires via maskless O<sub>2</sub> plasma etching. *Nanotechnology* **25**, 165301 (2014).
5. Ko, T.-J., Oh, K. H. & Moon, M.-W. Plasma-Induced Hetero-Nanostructures on a Polymer with Selective Metal Co-Deposition. *Adv. Mater. Interfaces* **2**, n/a–n/a (2015).
6. Fang, H., Wu, W., Song, J. & Wang, Z. L. Controlled Growth of Aligned Polymer Nanowires. *J. Phys. Chem. C* **113**, 16571–16574 (2009).
7. Ko, T.-J., Jo, W., Lee, H. J., Oh, K. H. & Moon, M.-W. Nanostructures formed on carbon-based materials with different levels of crystallinity using oxygen plasma treatment. *Thin Solid Films* (2015). doi:10.1016/j.tsf.2015.02.040
8. Tarrade, J. Conception de Surfaces Superhydrophobes Anti-Bioadhésives. (2014).
9. Tsougeni, K., Vourdas, N., Tserepi, A., Gogolides, E. & Cardinaud, C. Mechanisms of oxygen plasma nanotexturing of organic polymer surfaces: From stable super hydrophilic to super hydrophobic surfaces. *Langmuir* **25**, 11748–11759 (2009).
10. Gogolides, E. *et al.* Controlling Roughness: From etching to nanotexturing and plasma directed organization on organic and inorganic materials. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **44**, (2011).
11. Ko, T.-J., Jo, W., Lee, H. J., Oh, K. H. & Moon, M.-W. Nanostructures formed on carbon-based materials with different levels of crystallinity using oxygen plasma treatment. *Thin Solid Films* (2015). doi:10.1016/j.tsf.2015.02.040
12. Coen, M. C., Lehmann, R., Groening, P. & Schlappbach, L. Modification of the micro- and nanotopography of several polymers by plasma treatments. *Appl. Surf. Sci.* **207**, 276–286 (2003).



# **Chapitre 5. Synthèse du nanocomposite polyaniline- palladium**

## SOMMAIRE

Introduction .....	129
5.1. Influence du débit d'argon .....	129
5.1.1. Structure chimique .....	130
5.1.2. Structure morphologique.....	133
5.2. Influence du temps de dépôt du palladium.....	136
5.2.1. Structure chimique .....	136
5.2.2. Structure morphologique.....	139
5.3. Influence de la puissance de décharge .....	140
5.3.1. Structure chimique .....	141
5.3.2. Structure morphologique.....	142
Conclusion.....	143
Références .....	144

## **Introduction**

Cette partie est consacrée à la synthèse d'un nanocomposite polyaniline-palladium. De tels nanocomposites sont intéressants pour plusieurs applications telles que l'amélioration de la sensibilité et de la sélectivité des capteurs chimiques grâce à l'incorporation de nanoparticules métalliques dans la matrice du polymère.<sup>1,2</sup> Le processus de pulvérisation est prometteur pour la synthèse des nanocomposites car il n'utilise aucun produit chimique ce qui contribue à la protection de l'environnement. Ce processus consiste à appliquer un potentiel négatif à une cible métallique située au centre du couvercle du réacteur (cf. partie expérimentale). Les ions positifs provenant du plasma seront attirés par ce potentiel. Arrivant à la cible avec de grandes énergies, ces ions provoquent l'expulsion d'atomes du métal qui se déposent ensuite sur le substrat (cf. partie bibliographique). En revanche, ce procédé présente l'inconvénient de ne pas pouvoir découpler le traitement de la surface et de la pulvérisation du métal. En effet, le substrat est exposé à la décharge lors de pulvérisation. Ainsi, la gravure de celui-ci par les ions d'argon (utilisés pour la pulvérisation de la cible) est susceptible de se produire (cf. Chapitre 4) lors de l'étape de dépôt du métal.

Afin de déterminer l'influence de la polarisation de la cible sur le processus de traitement de la PANi, nous allons synthétiser le nanocomposite en deux étapes : tout d'abord, la couche de la polyaniline plasma est déposée dans des conditions préservant sa structure chimique, à savoir  $P=60$  W,  $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ ,  $t=30$  min. Ensuite, la décharge d'argon avec la polarisation de la cible sera appliquée. Nous allons étudier l'influence de la polarisation d'une cible Pd sur la structure chimique et morphologique du polymère sous différentes conditions.

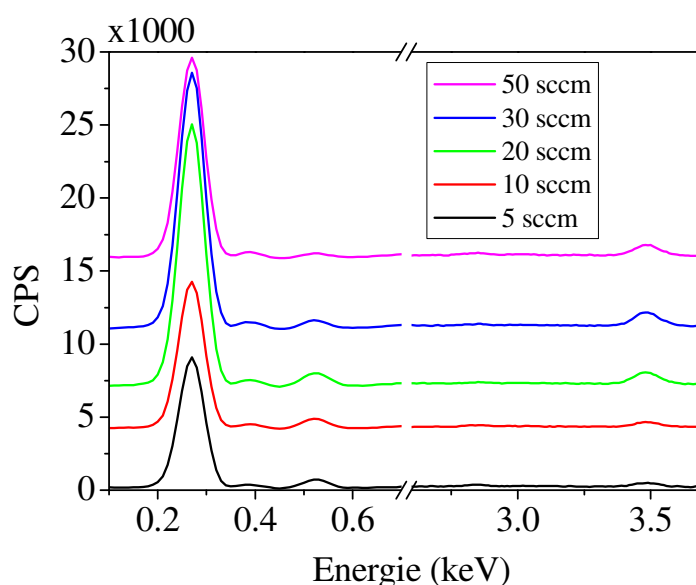
### **5.1. Influence du débit d'argon**

Le processus de pulvérisation, comme celui du traitement, est fortement affecté par l'énergie des ions arrivant de la phase plasma. Il est donc intéressant d'étudier l'influence de la pression d'argon (de son débit) sur la composition chimique de la couche et sur sa morphologie. Nous allons utiliser une puissance modérée (420 W) et un temps de dépôt court (5 min) pour ne pas altérer la surface du polymère et donc

découpler le traitement et la pulvérisation. La tension de polarisation de la cible choisie est -200 VDC ce qui doit assurer des énergies suffisantes des ions pour la pulvérisation.

### 5.1.1. Structure chimique

Ci-dessous (Figure 5-1), sont présentés les résultats de spectroscopie EDX effectuée sur les nanocomposites obtenus à  $P=420$  W,  $t=5$  min,  $U_{Pd}= -200$  VDC et différents débits d'argon.



**Figure 5-1. Spectres EDX du nanocomposite obtenu à  $P=420$  W,  $t=5$  min,  $U_{Pd}= -200$  VDC.**

Cette figure met en évidence la présence des éléments suivants dans la composition chimique du composite : C  $K\alpha$  à 0,27 keV ; N  $K\alpha$  à 0,39 keV, O  $K\alpha$  à 0,53 keV, Si  $K\alpha$  à 1,75 keV et Pd  $L\alpha$  à 3,5 keV.<sup>3-7</sup> Le pic le plus intense situé à 1,75 keV et attribué au silicium  $K\alpha$  n'est pas montré sur les spectres pour plus de clarté. La spectroscopie EDX est une technique qui permet de déterminer et de quantifier la composition chimique d'un matériau sur une épaisseur de 1 à 2  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur du polymère déposé étant de 300 nm environ, il est normal d'observer le silicium. Nous n'allons pas prendre en compte sa présence pour le calcul des pourcentages atomiques.

Dans le Tableau 5-1, sont présentés les résultats de calcul du pourcentage atomique de chaque élément présent dans la composition chimique en fonction du débit d'argon.

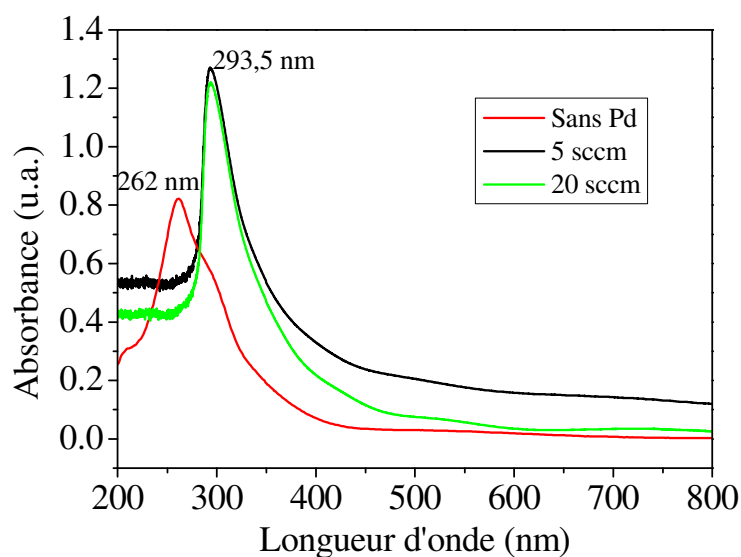
**Tableau 5-1. Pourcentage atomique des éléments présents dans la couche**

Débit (pression) d'argon	Pourcentage atomique (%)				Pd/C ( $\times 10^{-4}$ )
	Carbone	Azote	Oxygène	Palladium	
5 sccm (0,11 Pa)	91,9 $\pm$ 4,6	5,8 $\pm$ 0,3	2,2 $\pm$ 0,1	0,04 $\pm$ 0,01	4,2
10 sccm (0,24 Pa)	92 $\pm$ 4,6	5,7 $\pm$ 0,3	2,2 $\pm$ 0,1	0,04 $\pm$ 0,01	4,2
20 sccm (0,48 Pa)	92,3 $\pm$ 4,6	5,9 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,1	0,01 $\pm$ 0,01	1,4
30 sccm (0,7 Pa)	93,1 $\pm$ 4,6	6 $\pm$ 0,3	0,9 $\pm$ 0,1	0,01 $\pm$ 0,01	1,4
50 sccm (1 Pa)	93,5 $\pm$ 4,6	6 $\pm$ 0,3	0,5 $\pm$ 0,1	0,03 $\pm$ 0,01	3,2

D'après ce tableau, le rapport Pd/C diminue avec l'augmentation du débit (et de la pression) d'argon jusqu'à 30 sccm. Ces résultats sont en accord avec des données de la littérature. Plusieurs auteurs<sup>8-10</sup> ont montré que la vitesse de dépôt du métal diminue avec l'augmentation de la pression. Cela est expliqué par la déviation des atomes pulvérisés de leur trajectoire vers le substrat à cause des collisions avec des ions et des atomes du gaz plasmagène. Plus la pression est élevée, plus de collisions se produisent et donc plus les atomes du métal sont déviés. Dans le travail de Assunção *et al.*<sup>10</sup> la vitesse de dépôt diminue de 280 Å/min (0,1 Pa) à 210 Å/min (0,75 Pa). Pflug *et al.*<sup>11</sup> ont rapporté la décroissance de la vitesse de dépôt de 120 nm/min à 30 nm/min pour une augmentation en pression d'un facteur 10.

Les nanoparticules métalliques sont détectables par la spectroscopie UV-Vis. Le Figure 5-2 montre l'allure des spectres UV-Vis de la PANi pure et des nanocomposites obtenus aux différents débits d'argon.





**Figure 5-2. Spectres UV-Vis de la PANi sans dépôt de palladium et avec le dépôt : P=420 W, t=5 min,  $U_{Pd}$ = -200 VDC.**

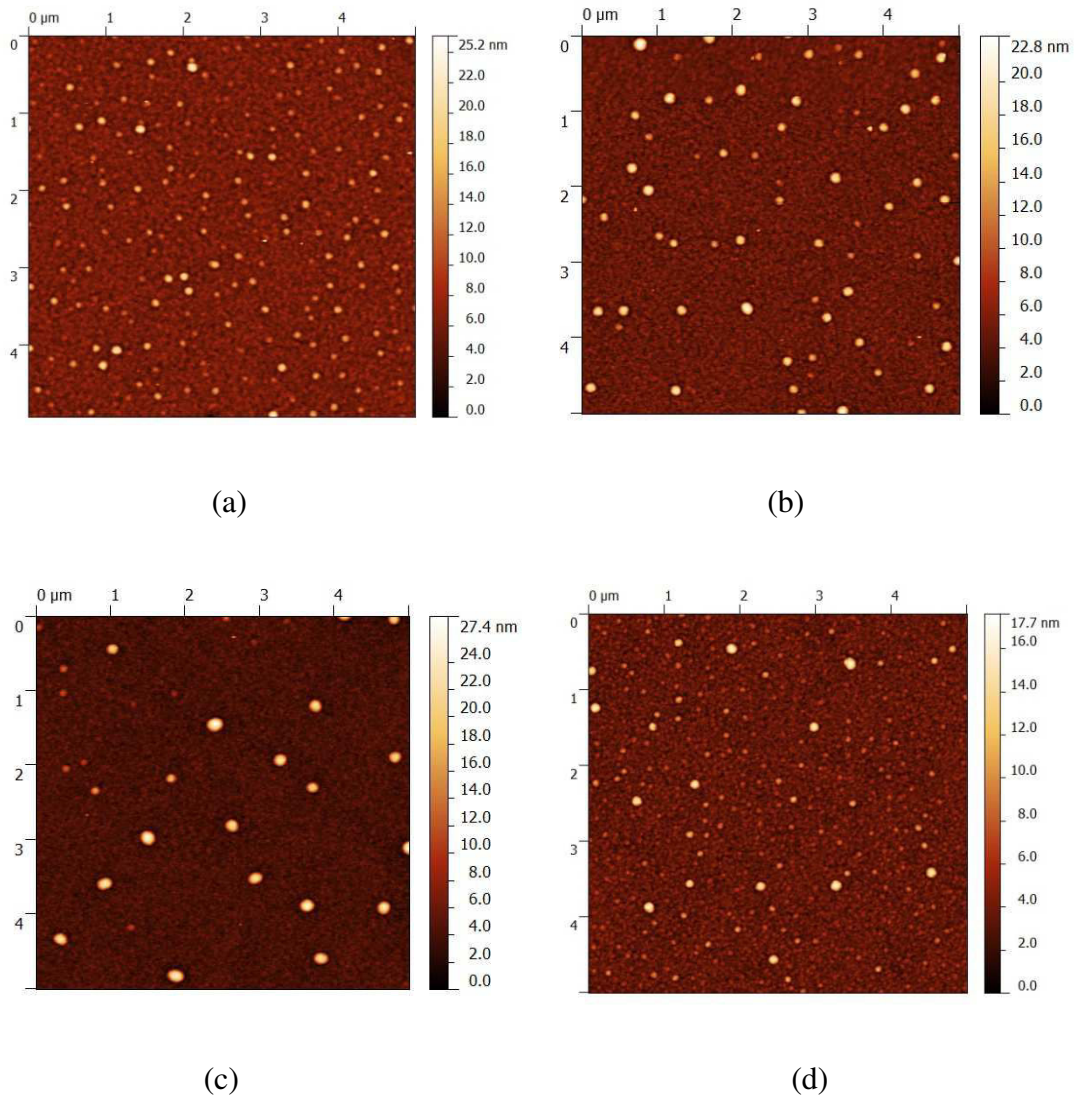
Sur les spectres des composites, un maximum d'absorption se situe à 293,5 nm qui est attribué à la transition polaron- $\pi^*$ . Sa présence peut indiquer que la polyaniline se trouve dans sa forme dopée.

D'après la littérature, les nanoparticules de palladium absorbent dans le domaine visible (350-700 nm).<sup>12</sup> Cela confirme la présence du palladium sous forme des nanoparticules. Il est également possible de conclure que l'intensité d'absorption du composite synthétisé à 20 sccm, est inférieure à celle pour 5 sccm (dans le domaine 350-700 nm). Cette différence est en accord avec les données de l'EDX : la quantité de palladium est plus petite à 20 sccm qu'à 5 sccm.

L'absence du pic à 260 nm (transitions  $\pi$ - $\pi^*$  des cycles benzéniques) sur les spectres des composites peut être due à son déplacement vers des longueurs d'onde plus grandes (déplacement bathochrome). Un tel déplacement est possible grâce à la formation d'un complexe PANi-Pd qui facilite les transitions électroniques et déplace les maximums d'absorption vers des énergies plus basses (longueurs d'onde plus grandes).<sup>13-15</sup> Par conséquent, ce pic se trouve chevauché avec celui à 293 nm ce qui explique aussi la forte intensité de ce dernier.

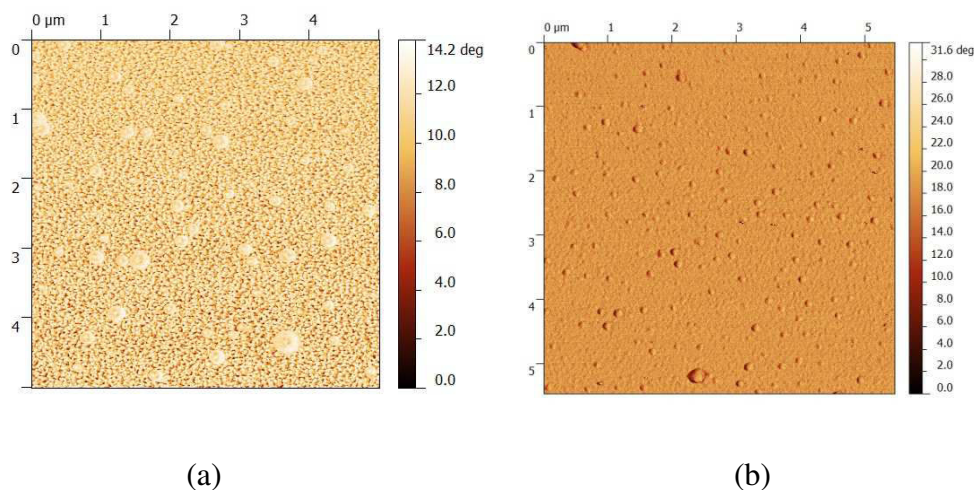
### 5.1.2. Structure morphologique

La structure morphologique du nanocomposite est caractérisée par AFM. Pour plus de visibilité, les images sont présentées en mode 2D (Figure 5-3).



**Figure 5-3. Images AFM du nanocomposite. Dépôt du palladium :  $P=420$  W,  $t=5$  min,  $U_{Pd}=-200$  VDC. Débit d'argon : a) 5 sccm ; b) 10 sccm ; c) 20 sccm ; d) 30 sccm.**

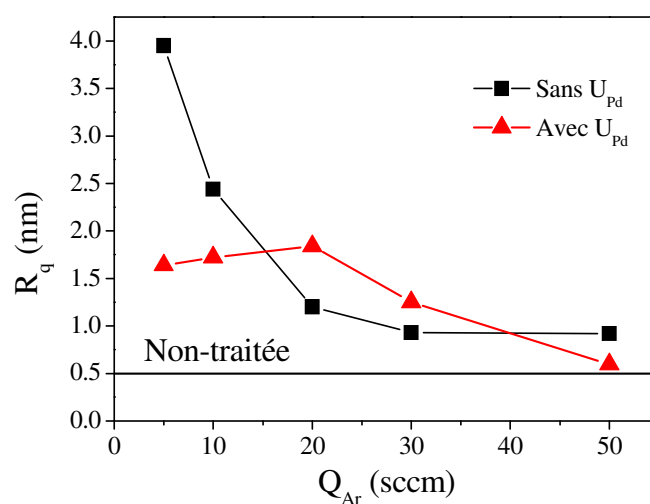
Cette figure montre la structure de la surface lors du dépôt du palladium. En revanche, il n'est pas possible de conclure sur la nature de ces structures (PANi ou palladium). Néanmoins, il est possible d'effectuer une analyse AFM en phase (Figure 5-4).



**Figure 5-4. Images AFM en phase de la surface obtenue sur des échantillons élaborés à  $P=420$  W,  $t=5$  min,  $Q_{Ar}=5$  sccm (0,1 Pa). a) sans polarisation de la cible ; b) avec polarisation à -200 VDC.**

A partir de ces images, il est possible de voir que la différence de phase entre le polymère de base et les particules est de 31 degrés alors que celle des échantillons sans polarisation de la cible s'élève à 14 degrés seulement. Cela indique la différence de matière constituant les grains et le fond dans les échantillons synthétisés avec la polarisation de la cible.

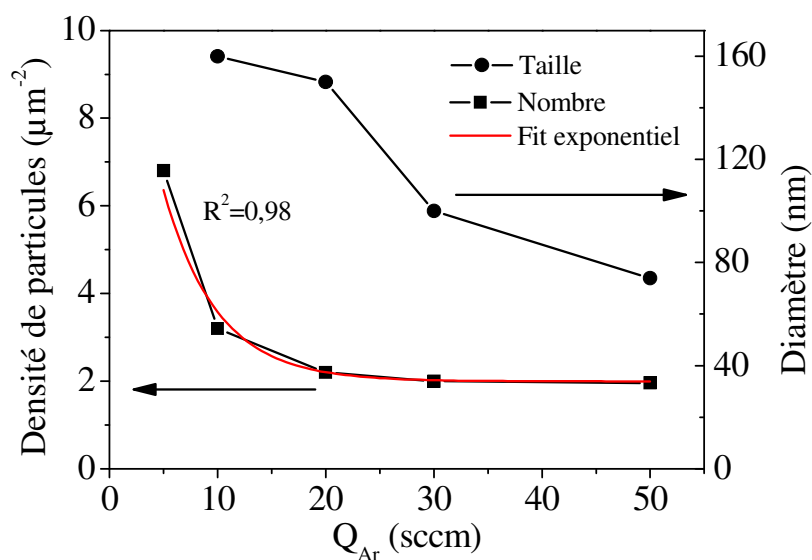
Maintenant nous allons nous intéresser à l'évolution de la rugosité de la surface et la comparer avec celle obtenue sans palladium (Figure 5-5).



**Figure 5-5. Evolution de la rugosité de la surface avec le débit d'argon sans polarisation de la cible et avec la polarisation.  $P=420$  W,  $t=5$  min,  $Q_{Ar}=5$  sccm (0,1 Pa),  $U_{Pd}= -200$  VDC.**

D'après ces graphiques, il est évident que la polarisation de la cible influence de manière conséquente la structuration de la surface. La structuration morphologique est moins prononcée avec la polarisation de la cible. La raison de ce comportement peut être liée au fait que les ions  $\text{Ar}^+$  sont attirés par la cible. Par conséquent, le bombardement ionique (la gravure) de la surface du polymère est réduit. Ainsi, il est possible de supposer que les grains visibles sur les images AFM correspondent à des nanoparticules de palladium. Dans le cas contraire, le dépôt du Pd serait accompagné par la structuration du polymère et la rugosité serait plus importante.

Les images AFM de phase et les données de rugosité de la surface indiquent que les grains visibles sur les images sont bien des particules de palladium. A partir de cette hypothèse, nous pouvons déterminer le diamètre moyen des particules et leur densité sur la surface (Figure 5-6).



**Figure 5-6. Evolution de la densité et du diamètre des particules avec le débit d'argon.**

D'après cette figure, la densité des particules de palladium sur la surface diminue de façon exponentielle avec l'augmentation du débit d'argon (et sa pression). De même, leur taille moyenne a aussi tendance à diminuer. Pour ces raisons, le recouvrement de la surface par les particules diminue aussi. Ces valeurs sont en accord avec la quantification chimique par l'EDX qui montre la décroissance de la quantité de palladium dans la composition avec la croissance du débit (et de la pression) d'argon. En revanche, Chen *et al.*<sup>16</sup> ont rapporté l'augmentation de la taille des particules avec la

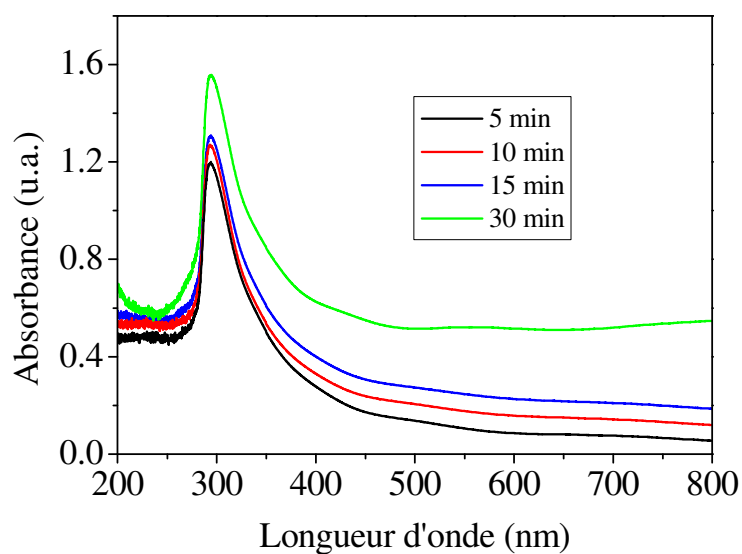
pression du gaz. Il est possible que leur résultat soit lié au processus simultané de dépôt-polymérisation. Dans notre cas, la décroissance de la quantité de Pd avec le débit (et la pression) d'argon est liée à la dispersion en volume des atomes métalliques pulvérisés avec l'augmentation de la pression du gaz plasmagène.

## **5.2. Influence du temps de dépôt du palladium**

Le temps de dépôt du palladium doit influencer la densité des nanoparticules métalliques sur la surface et leur diamètre.<sup>17,18</sup> Au temps de dépôt suffisamment long une couche métallique continue se formera. Les données de la section précédente permettent de conclure que les conditions  $P=420$  W,  $Q_{Ar}=5$  sccm,  $U_{Pd}= -200$  VDC conduisent à des particules métalliques homogènes en diamètre de l'ordre de 150 nm. Maintenant nous allons étudier l'influence de la durée de dépôt.

### **5.2.1. Structure chimique**

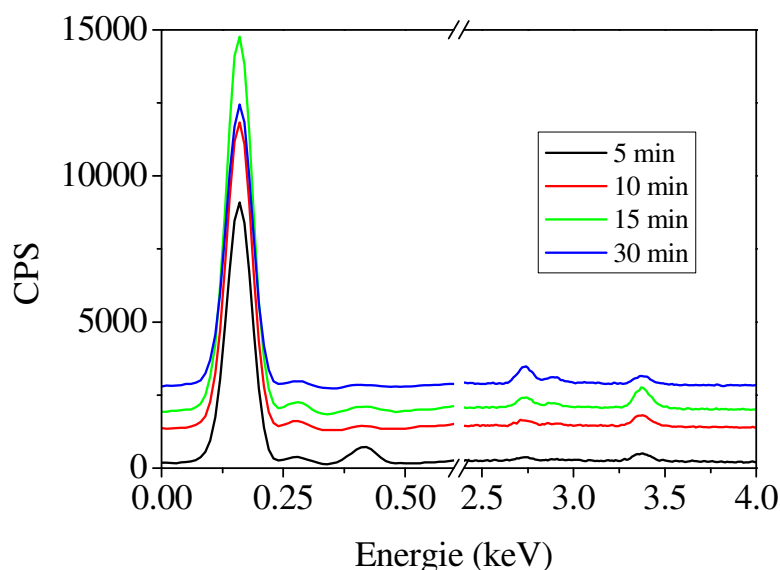
L'augmentation du temps de dépôt du métal peut conduire à l'augmentation du diamètre des particules ou de leur densité sur la surface. Les changements de la taille des particules influencent l'allure des spectres UV-Vis. Chen *et al.*<sup>16</sup> ont montré, que dans le cas de la pulvérisation de l'argent, le maximum d'absorption plasmon des nanoparticules subit le déplacement bathochrome (de l'ordre de 60 nm pour l'augmentation de la durée de dépôt de 20 s à 120 s). Ce déplacement est alors attribué à la croissance du diamètre des particules métalliques avec le temps par aggrégation. La Figure 5-7 présente les spectres UV-Vis obtenus pour différents temps de dépôt du palladium.



**Figure 5-7. Spectres UV-Vis des nanocomposites obtenus à différentes durées de pulvérisation.  $P=420$  W,  $Q_{Ar}=5$  sccm,  $U_{Pd}= -200$  VDC.**

Ces spectres présentent un maximum à 294 nm ce qui correspond aux transitions polaron- $\pi^*$  de la PANi. L'épaulement entre 350 nm et 800 nm montre un déplacement vers des valeurs de longueur d'onde plus basses avec le temps. Cela se traduit par l'élargissement du pic. Ce déplacement peut être attribué à la croissance en diamètre des particules de palladium ce qui conduit au changement de l'énergie d'absorption plasmon.<sup>16</sup>

La spectroscopie EDX a montré la croissance de l'intensité des pics du palladium (2,75 keV et 3,5 keV) avec le temps de dépôt (Figure 5-8).



**Figure 5-8. Spectres EDX des nanocomposites obtenus à  $P=420$  W,  $Q_{Ar}=5$  sccm,  $U_{Pd}= -200$  VDC et différents temps de dépôt.**

Cette figure met en évidence le fait que la quantité de palladium dans la composition chimique du composite augmente avec le temps de dépôt. Dans le Tableau 5-2, les résultats de la quantification sont regroupés.

**Tableau 5-2. Evolution de la composition du composite PANi-Pd avec le temps de dépôt.  $P=420$  W,  $Q_{Ar}=5$  sccm.**

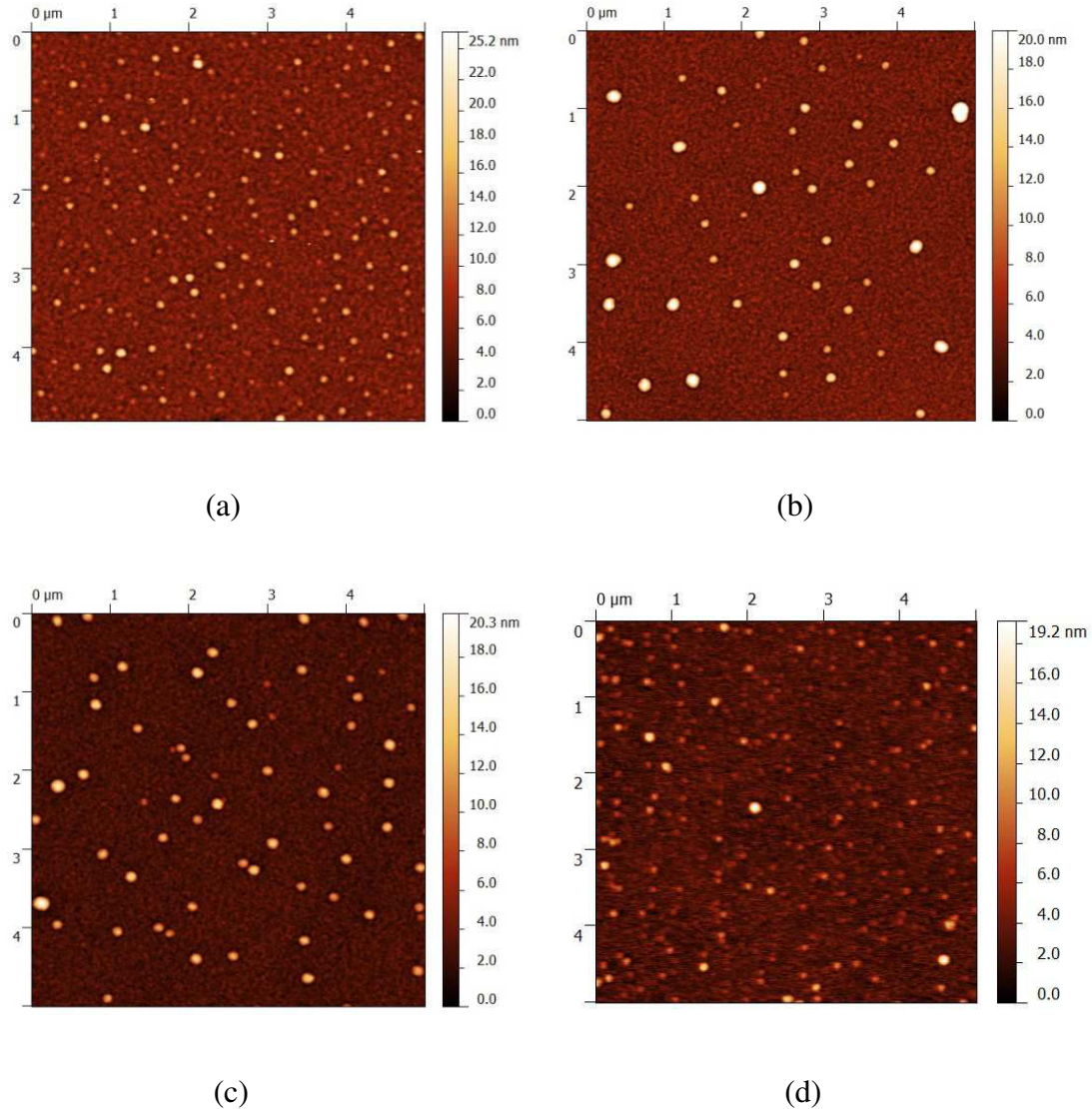
Temps de dépôt (min)	Pourcentage atomique (%)				Pd/C ( $\times 10^{-4}$ )
	Carbone	Azote	Oxygène	Palladium	
5	92 $\pm$ 4,6	5,8 $\pm$ 0,3	2,2 $\pm$ 0,1	0,04 $\pm$ 0,1	4,3
10	93,8 $\pm$ 4,7	5,7 $\pm$ 0,3	2,6 $\pm$ 0,1	0,05 $\pm$ 0,1	5,3
15	93,8 $\pm$ 4,7	5,8 $\pm$ 0,3	0,4 $\pm$ 0,1	0,08 $\pm$ 0,1	8,5
30	94,2 $\pm$ 4,7	5,5 $\pm$ 0,3	0,13 $\pm$ 0,1	0,19 $\pm$ 0,1	20

L'augmentation avec le temps du pourcentage atomique du palladium dans le nanocomposite est linéaire (fit linéaire présente un  $R^2=0,99$ ) ce qui est en accord avec les travaux de Chen *et al.*<sup>16</sup>



### 5.2.2. Structure morphologique

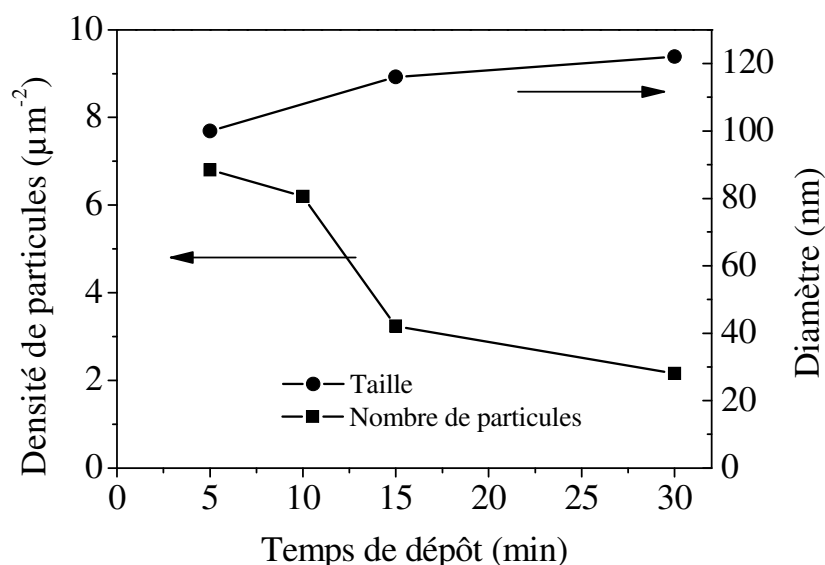
La surface du nanocomposite est caractérisée par AFM dont les images sont présentées sur la Figure 5-9. Les clichés sont mis à une même échelle de 5x5  $\mu\text{m}$  pour plus de visibilité.



**Figure 5-9. Images AFM des nanocomposites obtenus à  $P=420\text{ W}$ ,  $Q_{\text{Ar}}=5\text{ sccm}$ ,  $U_{\text{Pd}}=-200\text{ VDC}$ . a) 5 min ; b) 10 min ; c) 15 min ; d) 30 min.**

D'après ces images, nous pouvons voir que les particules de palladium (dont l'origine est discutée plus haut) ont tendance à percoler sur la surface pour former des agrégats. Les caractéristiques des particules ainsi obtenues sont présentées sur la Figure 5-10.





**Figure 5-10. Evolution de la densité et du diamètre des particules de palladium avec le temps.**

Le nombre de particules diminue avec le temps au profit de leur diamètre. Cette évolution est en accord avec les données rapportées dans la littérature.<sup>17,18</sup> Brault *et al.*<sup>17</sup> ont montré la croissance par percolation des nanoparticules de palladium pulvérisées par plasma. Il est intéressant de noter que les atomes de palladium forment des îlots complexes avec le temps par percolation, mais le diamètre des particules élémentaires croît aussi. Ce que nous observons sur la Figure 5-9 peut être attribué plutôt à ce dernier phénomène car aucun îlot complexe n'est observé. Ce mode de croissance indique que les atomes de palladium sont capables de diffuser sur la surface et que les interactions Pd-PANi sont plus faibles que les interactions Pd-Pd. Un tel comportement est rapporté par modélisation dans le travail de Jensen *et al.*<sup>19</sup>

### 5.3. Influence de la puissance de décharge

La puissance de décharge joue un rôle crucial dans le processus de pulvérisation car elle détermine la densité d'ions dans la phase plasma qui, à polarisation constante, est directement proportionnelle au flux d'atomes métalliques pulvérisés.

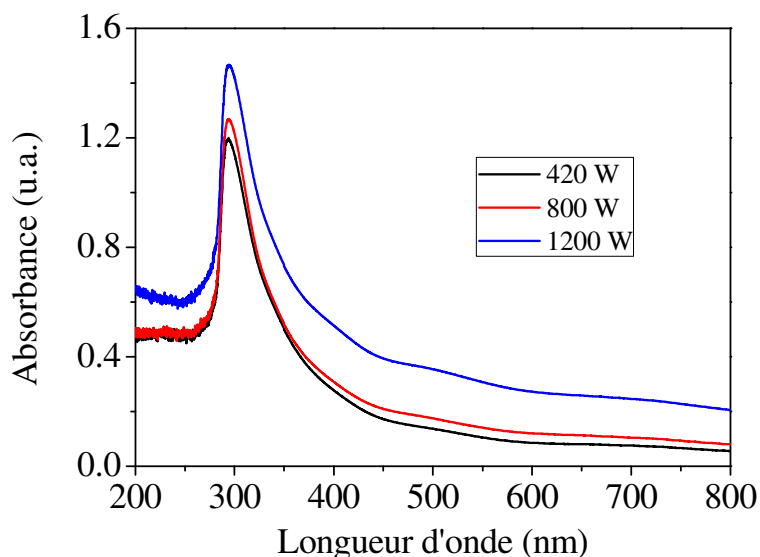
### 5.3.1. Structure chimique

Le pourcentage atomique du palladium dans le composite est étudié par la spectroscopie EDX (Tableau 5-3).

**Tableau 5-3. Composition chimique du nanocomposite en fonction de la puissance de pulvérisation.**

Puissance	Pourcentage atomique (%)				Pd/C ( $\times 10^{-4}$ )
	Carbone	Azote	Oxygène	Palladium	
420 W	91,9 $\pm$ 4,6	5,8 $\pm$ 0,3	2,2 $\pm$ 0,1	0,04 $\pm$ 0,01	4,2
800 W	93,1 $\pm$ 4,6	5,6 $\pm$ 0,3	1,3 $\pm$ 0,1	0,09 $\pm$ 0,01	9,7
1200 W	93,5 $\pm$ 4,7	5,4 $\pm$ 0,3	0,9 $\pm$ 0,1	0,16 $\pm$ 0,01	17,1

La vitesse de dépôt du palladium croît de manière linéaire avec la puissance de décharge. Cela s'explique par une densité plus grande des ions dans la phase plasma à des fortes puissances. Par conséquent, il y a plus d'ions arrivant sur la cible ce qui produit l'expulsion d'un plus grand nombre d'atomes de palladium. Cette croissance de la quantité de palladium est confirmée par la spectroscopie UV-Vis (Figure 5-11).



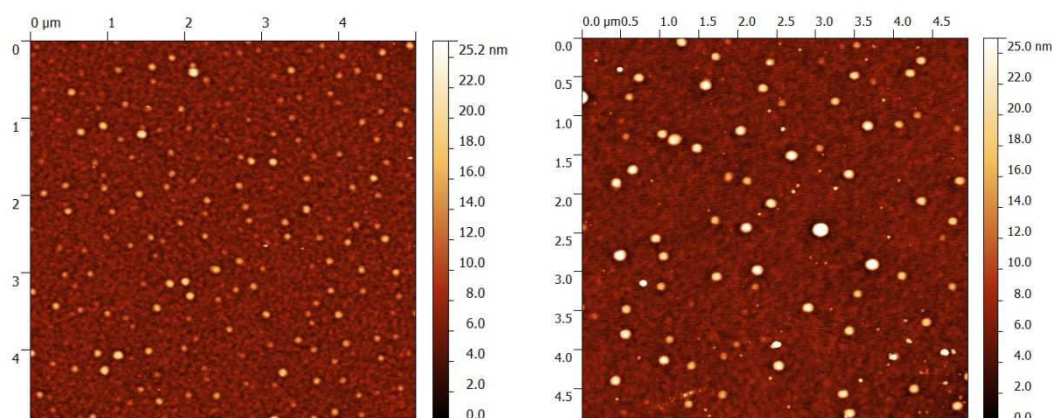
**Figure 5-11. Spectres UV-Vis des nanocomposites obtenus aux différentes puissances de décharge.  $Q_{Ar}=5$  sccm,  $t=5$  min,  $U_{Pd}= -200$  VDC.**

Les spectres UV-Vis confirment la croissance de la quantité de palladium dans le composite avec la puissance de décharge. L'absorption dans la zone 350-800 nm augmente peu entre 420 W et 800 W mais beaucoup plus entre 800 W et 1200 W.

Une autre différence entre les spectres se trouve dans la forme d'épaulement de 350 nm à 800 nm. Par analogie avec l'influence du temps de dépôt, cet épaulement subit un déplacement bathochrome ce qui conduit à l'élargissement du pic situé à 294 nm. Ce déplacement peut être aussi dû à la croissance en diamètre des particules de palladium avec la puissance de pulvérisation.

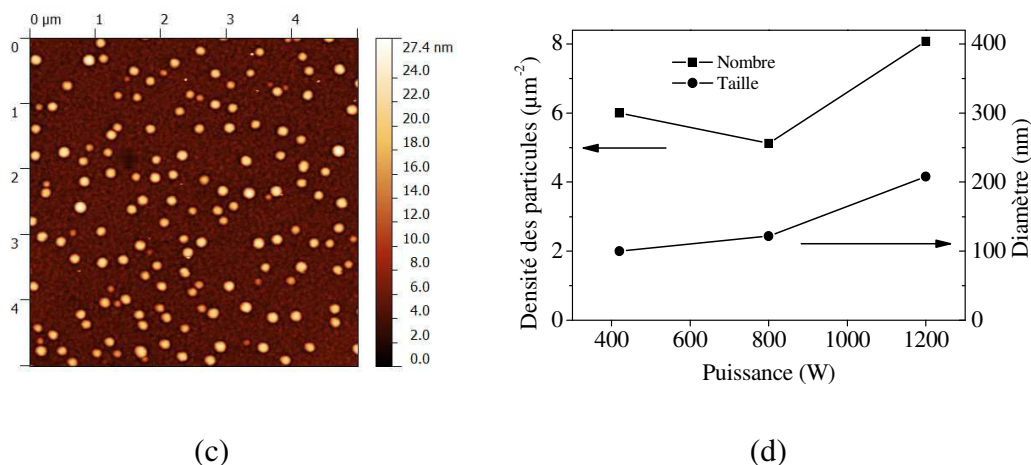
### 5.3.2. Structure morphologique

L'augmentation de la quantité de palladium avec la puissance peut être vérifiée par la microscopie AFM afin de déterminer la taille des nanoparticules (Figure 5-12). D'après ces images, la taille moyenne des particules métalliques augmente avec la puissance.



(a)

(b)



**Figure 5-12. Distribution des particules du palladium sur la surface de la PANi.  $Q_{\text{Ar}}=5$  sccm,  $t=5$  min,  $U_{\text{Pd}}=-200$  VDC. a) 420 W ; b) 800 W ; c) 1200 W. d) La densité et le diamètre moyen des particules en fonction de la puissance.**

Cette augmentation prend de l'ampleur avec la puissance. Il apparaît que la croissance de la taille moyenne des particules suit aussi une loi exponentielle (Figure 5-12d). Ces graphes sont en accord avec la quantification du palladium par EDX.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré la possibilité de synthétiser un nanocomposite polyaniline-palladium par la technique combinée de polymérisation-pulvérisation. Il consiste en une couche de polyaniline recouverte par les nanoparticules de palladium. Le taux de métal peut être modulé par le biais de la puissance de décharge, la durée de pulvérisation et le débit d'argon. Le fait d'augmenter la puissance ou réduire le débit d'argon conduit à l'augmentation du nombre des particules ainsi que de leur taille. La durée de pulvérisation, quant à elle, a un effet linéaire : le nombre de particules diminue avec le temps alors que leur taille augmente. Cela indique un mode de croissance des particules par îlots.

Malgré ces résultats, il n'était pas possible d'obtenir les couches nanostructurées décorées avec les particules du métal en une étape. L'application du potentiel négatif à la cible attire des ions de la phase plasma. Par conséquent, le bombardement ionique de la surface est réduit jusqu'à la disparition de l'effet du traitement du polymère. Une telle synthèse doit être effectuée en trois étapes : dépôt de la PANi – traitement par l'argon –

dépôt du métal ou en deux étapes (dépôt de la PANi nanostructurée « bottom-up » - dépôt du métal. Une autre possibilité consiste à attirer plus d'ions à la surface de l'échantillon en polarisant le substrat en même temps que la cible, une expérience qui fera l'objet des études ultérieures.

## Références

1. Athawale, A. A., Bhagwat, S. V. & Katre, P. P. Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor. *Sensors Actuators, B Chem.* **114**, 263–267 (2006).
2. Athawale, A. A., Katre, P. K. & Bhagwat, S. V. Influence of Mode of Synthesis on the Sensing Properties of Pd-Polyaniline Nanocomposite Towards Methanol Vapours. *Adv. Eng. Sci. Sect. A*, 15–20 (2007).
3. Wang, J., Neoh, K. G. & Kang, E. T. Preparation of Nanosized Metallic Particles in Polyaniline. *J. Colloid Interface Sci.* **239**, 78–86 (2001).
4. Wang, J. G., Neoh, K. G. & Kang, E. T. Polyaniline-palladium composite coatings for metallization of polyethylene substrate. *Appl. Surf. Sci.* **218**, 231–244 (2003).
5. Mallick, K., Witcomb, M. & Scurrrell, M. Palladium-polyaniline and palladium-polyaniline derivative composite materials. *Platin. Met. Rev.* **51**, 3–15 (2007).
6. Komathi, S., Palaniappan, S., Manisankar, P., Gopalan, A. I. & Lee, K.-P. Large Scale Preparation of Palladium Nanoparticles Loaded Polyaniline Nanostructures through Seed Induced Bulk Polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 1330–1338 (2010).
7. Chen, Z. H. *et al.* Applications of silicon nanowires functionalized with palladium nanoparticles in hydrogen sensors. *Nanotechnology* **18**, 345502 (2007).
8. Meng, L. J. & dos Santos, M. P. Investigations of Titanium-Oxide Films Deposited By Dc Reactive Magnetron Sputtering in Different Sputtering Pressures. *Thin Solid Films* **226**, 22–29 (1993).
9. Meng, L.-J. & dos Santos, M. P. Direct current reactive magnetron sputtered zinc oxide thin films —the effect of the sputtering pressure. *Thin Solid Films* **250**, 26–32 (1994).
10. Assuncao, V. *et al.* Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive ZnO : Ga thin-film produced by r . f . sputtering at room temperature. *Thin Solid Films* **427**, 401–405 (2003).
11. Pflug, A., Szyszka, B. & Niemann, J. Simulation of reactive sputtering kinetics in real in-line processing chambers. *Thin Solid Films* **442**, 21–26 (2003).
12. Kumar, C. S. S. R. *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. (2013). doi:10.1007/978-3-642-27594-4
13. Sharma, D., Kaith, B. S. & Rajput, J. Single Step In Situ Synthesis and Optical Properties of Polyaniline/ZnO Nanocomposites. *Sci. World J.* 1–13 (2014). doi:10.1155/2014/904513
14. Choudhury, A. Polyaniline/silver nanocomposites: Dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. *Sensors Actuators B Chem.* **138**, 318–325 (2009).

15. Sharma, A. K., Chaudhary, G., Kaushal, I., Bhardwaj, U. & Mishra, A. Studies on Nanocomposites of Polyaniline Using Different Substrates. *Am. J. Polym. Sci.* **5**, 1–6 (2015).
16. Chen, Q. *et al.* Magnetron sputtering synthesis silver and organic PEO nanocomposite. *Surf. Coatings Technol.* **202**, 5576–5578 (2008).
17. Brault, P., Thomann, A.-L. & Andreazza-Vignolle, C. Percolative growth of palladium ultrathin films deposited by plasma sputtering. *Surf. Sci.* **406**, L597–L602 (1998).
18. Thomann, A.-L., Rozenbaum, J. P., Brault, P., Andreazza-Vignolle, C. & Andreazza, P. Pd nanoclusters grown by plasma sputtering deposition on amorphous substrates. *Appl. Surf. Sci.* **158**, 172–183 (2000).
19. Jensen, P., Barabási, A. L., Larralde, H., Havlin, S. & Stanley, H. E. Deposition, diffusion, and aggregation of atoms on surfaces: A model for nanostructure growth. *Phys. Rev. B* **50**, 15316–15329 (1994).



# **Chapitre 6. Test de la PANi sous ammoniac**



## SOMMAIRE

Introduction .....	149
6.1. Quelques notions sur les capteurs chimiques de gaz.....	149
6.1.1. Principe d'un capteur chimique.....	149
6.1.2. Les critères de performance d'un capteur de gaz .....	150
6.1.3. Mécanisme chimique impliqué lors de la détection de l'ammoniac par la polyaniline .....	151
6.2. Détermination de la longueur d'onde d'analyse .....	153
6.3. Caractérisation sous ammoniac des films de PANi .....	154
6.3.1. Influence du dopage .....	154
6.3.2. Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à une étape.....	156
6.3.3. Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à deux étapes.....	157
6.3.3.1. Influence de la puissance de dépôt de la première étape .....	158
6.3.3.2. Influence du temps de dépôt de la première étape .....	162
6.3.4. Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à trois étapes.....	164
6.3.5. Temps de réponse des différentes couches de polyaniline.....	166
Conclusion.....	167
Références .....	168

## Introduction

Les capteurs de gaz existant sur le marché sont des capteurs de type semi conducteurs à base de matériaux sensibles inorganiques comme le dioxyde d'étain.<sup>1</sup> Ces capteurs sont peu performants car ils ont une faible sensibilité à température ambiante et une faible sélectivité, d'où l'intérêt d'élaborer des capteurs plus performants avec une bonne sensibilité à température ambiante et un faible temps de réponse.

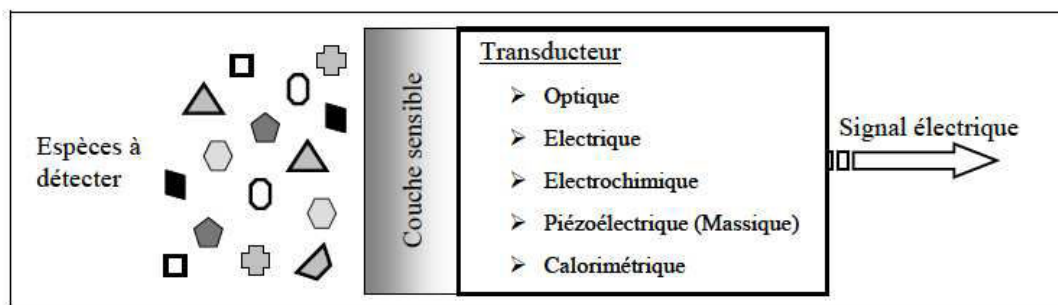
La polyaniline, une fois dopée, est un polymère conducteur.<sup>2-4</sup> Ses propriétés optiques et électriques en font un bon candidat pour la réalisation de capteurs chimiques de gaz. La polyaniline est donc utilisée comme couche sensible pour la détection de l'ammoniac.<sup>5,6</sup>

L'objectif de ce travail est d'étudier les performances (sensibilité et temps de réponse) de couches de polyaniline plasma nanostructurées (1D) pour la détection de l'ammoniac. Ces couches nanostructurées sont élaborées selon divers procédés plasma permettant de varier la surface spécifique et la structure chimique du matériau. Les performances des couches nanostructurées sont comparées à celles de la couche plane (2D). Pour caractériser les couches sous gaz, une méthode optique de variation d'absorbance est utilisée (Cf. partie expérimentale).

## 6.1. Quelques notions sur les capteurs chimiques de gaz

### 6.1.1. Principe d'un capteur chimique

Un capteur chimique est un dispositif transformant une information chimique en un signal analytique exploitable. Il est composé de deux éléments principaux : une couche sensible permettant la reconnaissance chimique et un transducteur transformant l'interaction chimique en un signal électrique (Figure 6-1).



**Figure 6-1. Représentation schématique d'un capteur chimique.**

La couche sensible est un matériau qui peut être de nature organique, inorganique ou hybride organique-inorganique. Elle présente des propriétés physico-chimiques particulières (conductivité, absorbance, masse ...) qui sont modifiées lorsqu'elle est en présence de l'espèce à détecter. Le transducteur convertit cette modification des propriétés physicochimiques de la couche sensible en un signal physique mesurable (optique, électrique, piézoélectrique...) proportionnel à la concentration des espèces à détecter. Les différents modes de transduction utilisés dans les capteurs chimiques sont présentés dans la Figure 6-1.

#### 6.1.2. Les critères de performance d'un capteur de gaz

Plusieurs critères sont utilisés pour rendre compte des performances d'un capteur :

- La sensibilité :

La sensibilité est un paramètre exprimant la variation du signal (la réponse) du capteur en fonction de la concentration du gaz à détecter. Un capteur est d'autant plus sensible qu'une faible variation de la concentration engendre une réponse importante de la part de celui-ci. La sensibilité (S) du capteur à transduction optique que nous avons étudié est donnée par la relation suivante :

$$S(\%) = \left| \frac{A - A_0}{A_0} \right| \times 100$$

Où A et A<sub>0</sub> correspondent à la valeur de l'absorbance de la couche sensible de polyaniline dopée sous gaz (ici, l'ammoniac) et sous air respectivement.

- La sélectivité :

La sélectivité représente la capacité d'un capteur à répondre à un gaz en présence de gaz interférents. La sélectivité est un paramètre important car lors de l'utilisation d'un capteur dans des conditions réelles, le gaz à détecter est souvent mélangé à d'autres gaz et celui-ci doit pouvoir être différencié.

- La stabilité :

Ce paramètre est utilisé pour caractériser la dérive du signal du capteur dans le temps, c'est-à-dire la constance de la réponse (sensibilité) au cours du temps. Une utilisation à long terme d'un capteur peut donc être limitée par son vieillissement.

- Le temps de réponse :

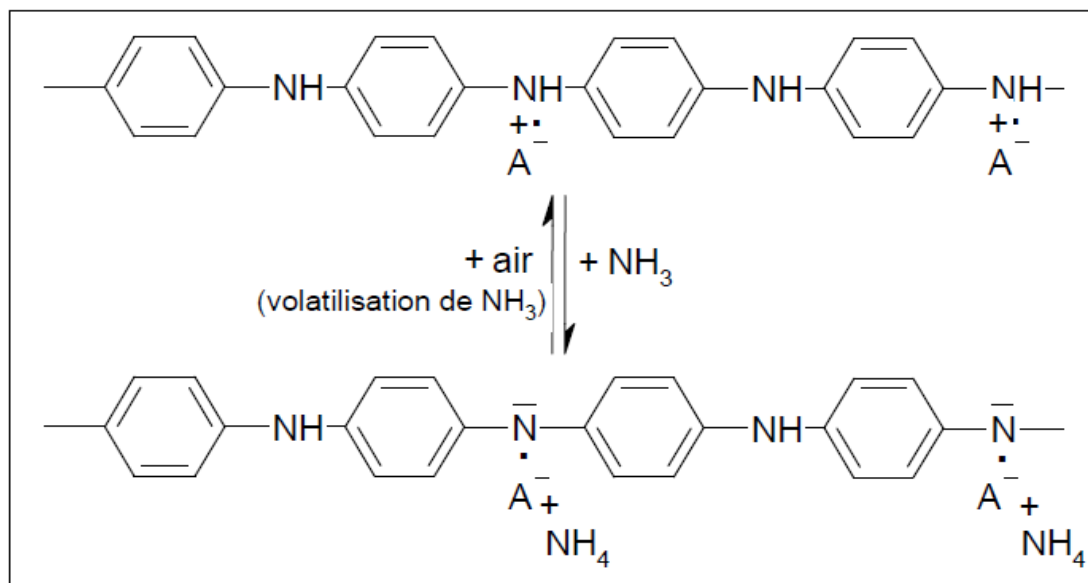
Le temps de réponse sert à quantifier la rapidité de réponse du capteur, c'est-à-dire à apprécier son aptitude à répondre rapidement à une concentration de gaz donnée. Il est défini comme le temps que met la valeur de sortie du capteur à atteindre 90% de l'amplitude totale de la réponse ( $t_{0,9}$ ). Il dépend essentiellement de la cinétique des réactions chimiques prenant place lors de l'interaction du gaz avec la couche sensible, mais aussi du mode de transduction.

- La réversibilité :

La réversibilité exprime la capacité de la couche sensible, après exposition à l'espèce à détecter, à se régénérer, c'est-à-dire à revenir à son état initial. Le temps nécessaire pour parvenir à cette réversibilité est un paramètre important pour une application capteur.

### 6.1.3. Mécanisme chimique impliqué lors de la détection de l'ammoniac par la polyaniline

Le mécanisme de détection de l'ammoniac est lié au dopage/dédopage de la couche de PANI. Lors de l'exposition de films de polyaniline dopée à de l'ammoniac, les molécules de  $\text{NH}_3$  réagissent avec les polarons situés le long de la chaîne polymère (Figure 6-2). Le mécanisme chimique impliqué est une réaction acido-basique entraînant la déprotonation (dédopage) de la polyaniline dopée.



**Figure 6-2. Mécanisme chimique de détection de l'ammoniac par la polyaniline.**

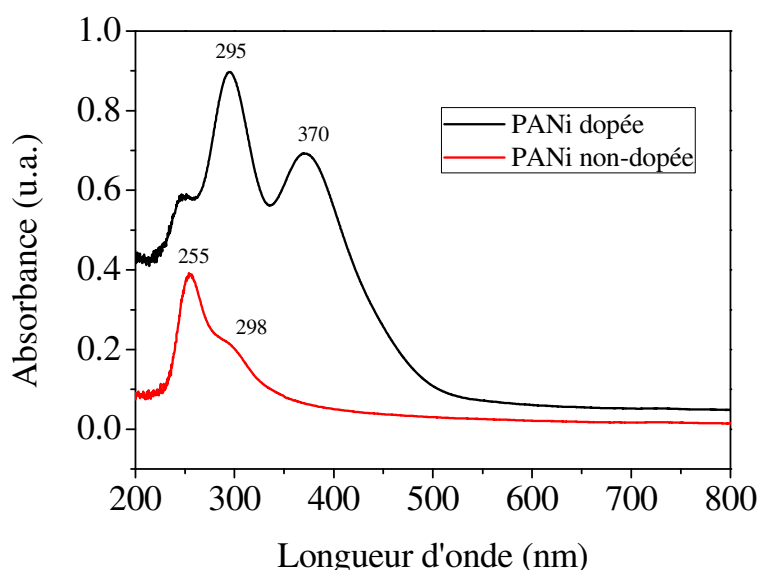
Les molécules de  $\text{NH}_3$  réagissent avec les protons des groupements  $-\text{NH}-$  pour donner des ions ammonium  $\text{NH}_4^+$ . La polyaniline en perdant son proton retourne plus ou moins partiellement dans sa forme base, c'est-à-dire sa forme non dopée.

Cependant, lorsque cette polyaniline dédopée est exposée à l'air, l'ion ammonium se décompose en une molécule d'ammoniac et en un proton  $\text{H}^+$ , celui-ci dope alors la polyaniline restaurant ainsi son niveau de dopage initial. Ceci explique le caractère réversible de l'interaction ammoniac-polyaniline.

Ce mécanisme de dopage/dédopage lié à la détection de l'ammoniac entraîne des changements significatifs sur la polyaniline tant au niveau de sa conductivité électrique qu'au niveau de son spectre d'absorption. En effet, l'interaction de  $\text{NH}_3$  avec la polyaniline dopée entraîne une baisse de la densité des polarons dans la bande interdite du polymère et une modification de leur population a pour conséquence des changements électrique et optique (puisque les polarons absorbent dans le visible) dans le polymère. Ces propriétés de la polyaniline sont exploitées dans le développement de capteurs chimiques à transduction électrique ou optique pour la détection de l'ammoniac essentiellement. Dans ce travail, la détection optique a été exploitée.

## 6.2. Détermination de la longueur d'onde d'analyse

La sensibilité à l'ammoniac des couches de PANI plasma a été étudiée par mesure de variation d'absorbance à une longueur d'onde définie. Afin de déterminer cette longueur d'onde de travail, nous avons tracé le spectre d'absorbance (de 200 à 800 nm) de la PANI plasma non dopée (Figure 6-3a) et de la PANI plasma dopée (Figure 6-3b).



**Figure 6-3. Spectres UV-visible d'une couche de PANI (P=60W, t=30 min) non dopée et dopée (48 h, I<sub>2</sub>).**

On remarque que la couche de PANI non dopée présente une seule bande d'absorption à 255 nm attribuée à la transition électronique  $\pi-\pi^*$  des cycles benzéniques entre les bandes de valence et de conduction du polymère. On note aussi un épaulement à 298 nm attribué à la transition polaron- $\pi^*$ . La couche de PANI dopée présente deux pics d'absorption : l'un à 295 nm et l'autre à 370 nm, et aussi un épaulement vers 260 nm. Par comparaison avec le spectre UV-Visible de la polyaniline chimique dopée, le pic à 295 nm est attribué à la transition polaron- $\pi^*$  et le pic à 370 nm, à la transition  $\pi$ -polaron. L'épaulement à 260 nm peut correspondre à la transition  $\pi-\pi^*$ .

L'interaction de l'ammoniac avec la PANI dopée entraîne un dédopage partiel du polymère. On peut ainsi penser que la meilleure sensibilité sera obtenue lorsque la différence d'absorbance entre les deux spectres est la plus importante, soit à 370 nm. Les premiers essais de sensibilité en fonction du temps ont ainsi été réalisés à cette

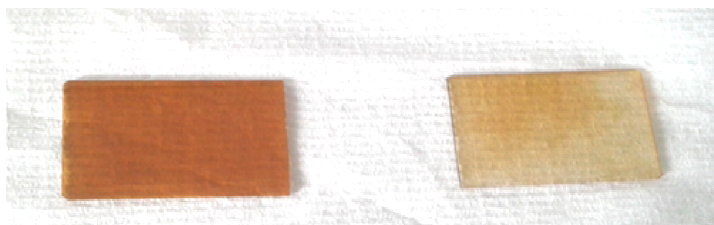
longueur d'onde. Cependant, les courbes de cinétique obtenues sont bruitées et ne permettent pas de calculer la sensibilité des couches à l'ammoniac. Une autre longueur d'onde proche de la première ( $\lambda=430$  nm) a donc été choisie en se référant à d'autres travaux effectués au laboratoire.

### **6.3. Caractérisation sous ammoniac des films de PANi**

#### **6.3.1. Influence du dopage**

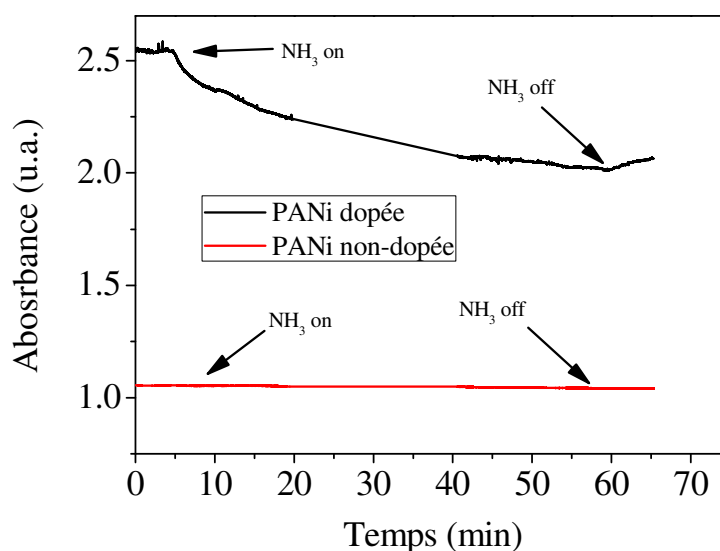
Le dopage effectué lors de notre travail est un dopage oxydant qui consiste à exposer la couche de PANI à des vapeurs de diiode ( $I_2$ ) pendant 48 h.

La Figure 6-4 présente deux couches de PANI plasma déposées sur des lames de verre avant et après dopage oxydant. Avant dopage (à droite), la couche a une couleur jaune claire mais après le dopage, elle a une couleur marron foncé (à gauche). Cependant, selon les conditions d'élaboration et en particulier le taux de dopage, le polymère dopé prend une couleur plus ou moins foncée. Plus elle est foncée, plus elle est dopée et contient de polarons. La couleur peut donc aussi être un indicateur de la sensibilité de la PANI à l'ammoniac.



**Figure 6-4. Films de PANI plasma avant dopage (droite) et après dopage 48 h (gauche) ( $P = 60$  W,  $t = 26$  min).**

La Figure 6-5 présente l'évolution de l'absorbance en fonction du temps d'une couche de PANI plasma dopée (48h,  $I_2$ ) et non dopée soumises à une concentration d'ammoniac de 4618 ppm.



**Figure 6-5. Evolution de l'absorbance en fonction du temps de couches de PANI plasma ( $P = 60$  W,  $t = 26$  min) dopée (48 h,  $I_2$ ) et non dopée exposées à une concentration en  $NH_3$  de 4618 ppm.**

A  $t=0$ , la couche de PANI est exposée à l'azote seul, on remarque que l'absorbance reste constante en fonction du temps. Une fois que la couche de PANI est exposée à l'ammoniac, l'absorbance de la couche diminue au cours du temps jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules d'ammoniac absorbées dans la couche et celles dans la phase gazeuse. Cela est dû à l'interaction entre les polarons et l'ammoniac entraînant un dédopage partiel du polymère.

La couche non dopée présente une faible diminution de l'absorbance sous exposition à l'ammoniac par rapport à la diminution d'absorbance observée pour une couche de PANI dopée (Figure 6-5). Il est à noter que même non dopée, la couche de PANI plasma présente quelques polarons en raison de la méthode d'élaboration du polymère.

Les sensibilités à l'ammoniac des couches de PANI sont égales à 22,4% pour la couche dopée et 1,76% pour la couche non dopée. Ainsi, la sensibilité du capteur (couche de PANI) augmente avec le dopage, car ce dernier favorise l'apparition de porteurs de charge, autrement dit les polarons ou cations radicaux, qui sont les sites d'absorption de l'ammoniac.

Les résultats présentés dans ce qui suit ont été obtenus sur des couches dopées au diiode pendant 48 h.

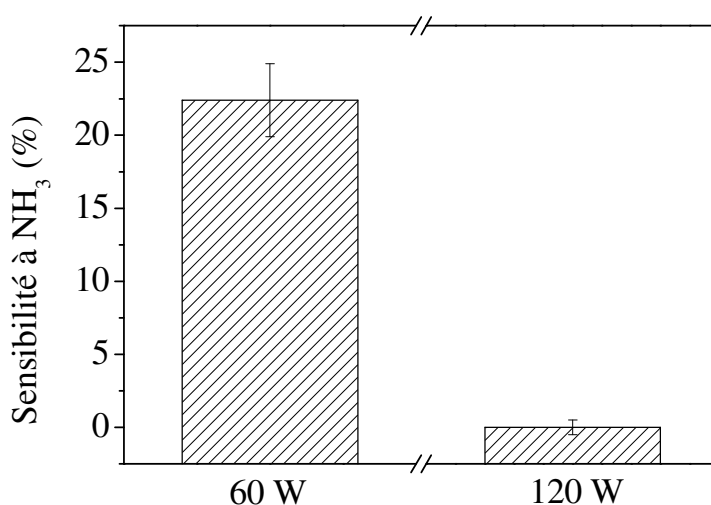


### 6.3.2. Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à une étape

On s'intéresse ici à des couches de PANi élaborées à puissance constante tout au long du dépôt. Les conditions d'élaboration sont les suivantes :

- $P = 60 \text{ W}$ ,  $t = 26 \text{ min}$ .
- $P = 120 \text{ W}$ ,  $t = 26 \text{ min}$ .

La Figure 6-6 présente l'évolution de la sensibilité à  $\text{NH}_3$  des deux couches élaborées dans les conditions précédentes.



**Figure 6-6. Evolution de la sensibilité à  $\text{NH}_3$  (4618 ppm) de couches de PANi plasma synthétisées en une étape pendant 26 min en fonction de la puissance.**

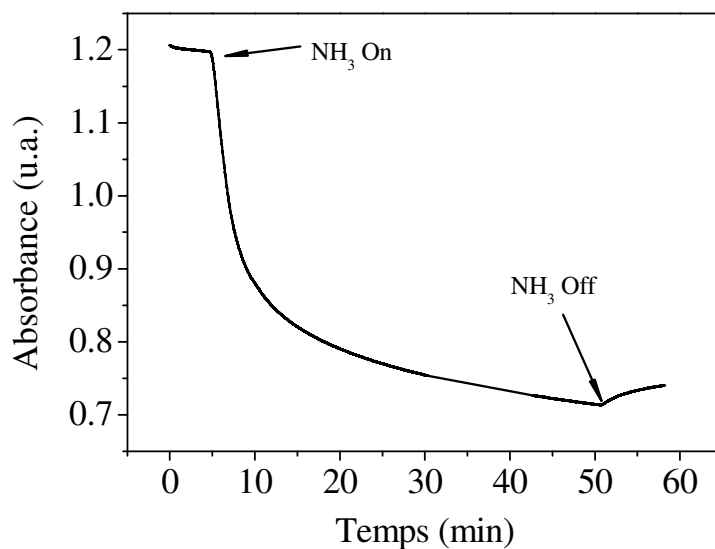
On remarque que pour 60 W, la sensibilité est égale à 22,4%, alors que la couche synthétisée à 120 W n'est pas sensible à l'ammoniac. Cela s'explique par une fragmentation importante du monomère à forte puissance. Les fragments formés vont se recombiner entre eux entraînant une structure très réticulée du polymère empêchant la diffusion des molécules d'ammoniac. Ainsi, seule la couche élaborée à 60 W est sensible à l'ammoniac.

### 6.3.3. Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à deux étapes

Dans cette partie, la puissance est variable au cours du dépôt : deux puissances différentes sont utilisées pour la synthèse. La première étape est à forte puissance de décharge et faible temps de dépôt ; la deuxième étape est à faible puissance de décharge (60 W) et temps de dépôt important (26 min). La puissance et le temps de la première étape ont été variés. Ainsi, les conditions d'élaboration des couches à deux étapes sont les suivantes :

- 1 ou 2 ou 3 min à 240 W + 26 min à 60 W
- 1 ou 2 ou 3 min à 300 W + 26 min à 60 W
- 1 ou 2 ou 3 min à 360 W + 26 min à 60 W
- 1 ou 2 ou 3 min à 420 W + 26 min à 60 W

La Figure 6-7 présente un exemple de cinétique de réponse effectuée sur des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à 2 étapes (1 min à 240 W + 26 min à 60 W).

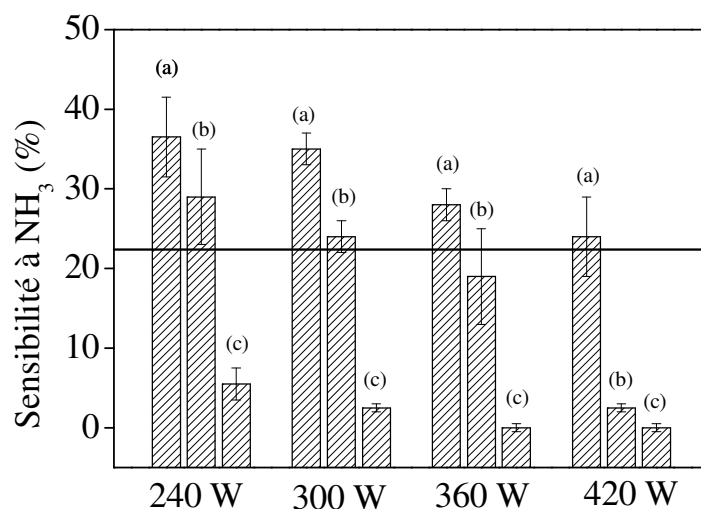


**Figure 6-7. Evolution de l'absorbance d'une couche de PANi (1 min-240 W, 26 min-60 W) exposées à une concentration en  $\text{NH}_3$  de 4618 ppm.**

Quand la couche est soumise à l'azote seul, l'absorbance est constante. Une fois l'ammoniac injecté dans la cellule en présence de l'azote comme gaz de dilution, une diminution de l'absorbance est remarquée jusqu'à l'obtention d'un plateau. Après l'arrêt de l'ammoniac, la régénération de la couche commence alors sous azote seul.

### 6.3.3.1. Influence de la puissance de dépôt de la première étape

La Figure 6-8 montre l'évolution de la sensibilité à  $\text{NH}_3$  des couches de PANi plasma synthétisées à différentes puissances pendant 1 min (Figure 6-8a), 2 min (Figure 6-8b) ou 3 min (Figure 6-8c). Les différentes puissances étudiées sont 240, 300, 360 et 420 W. La ligne horizontale présente la valeur de la sensibilité de la couche lisse élaborée en 1 étape à 60 W pendant 26 min, cette couche servant de référence.



**Figure 6-8. Evolution de la sensibilité à  $\text{NH}_3$  de couches de PANi plasma synthétisées à différentes puissances de la 1<sup>ère</sup> étape pendant 1 min (a), 2 min (b) ou 3 min (c).**

Pour les trois temps de dépôt, on remarque que la sensibilité à l'ammoniac chute avec l'augmentation de la puissance de la première étape. Elle peut atteindre une valeur nulle à 360 W et 420 W pour un temps de dépôt de 3 min dans la 1<sup>ère</sup> étape.

Pour un temps de dépôt de 1 min, on remarque une amélioration de la sensibilité par rapport à la couche lisse pour toutes les puissances.

Pour 2 min, la sensibilité a augmenté pour 240 W et 300 W mais à 360 W et 420 W, elle est inférieure à la valeur de la sensibilité pour la couche de PANi lisse.

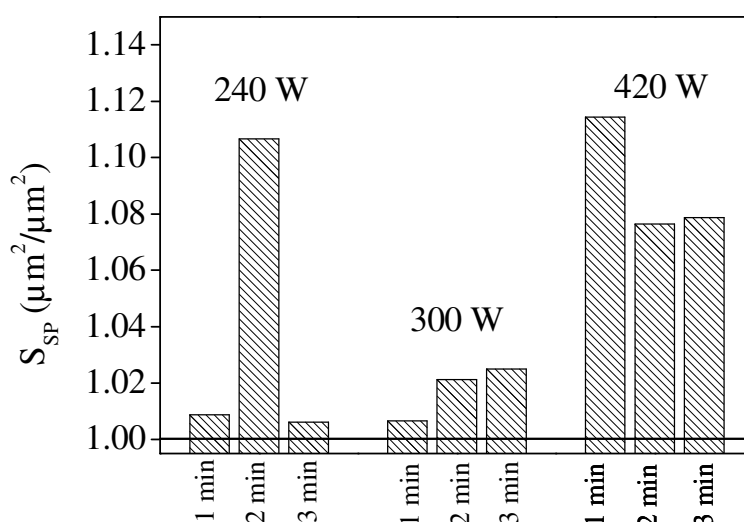
A 3 min, les sensibilités des couches sont toutes inférieures à celle de la couche lisse.

Pour interpréter ces résultats, deux paramètres doivent être pris en compte : la surface spécifique et la structure chimique de la PANI.

- **Surface spécifique :**

Des mesures de la surface spécifique de chaque couche ont été effectuées par AFM.

La Figure 6-9 représente l'évolution de la surface spécifique  $S_{sp}$  des couches de PANI plasma en fonction de la puissance et du temps d'élaboration de la 1<sup>ère</sup> étape. La valeur de  $1 \mu\text{m}^2/\mu\text{m}^2$  correspond à la surface lisse. On remarque que toutes les conditions d'élaboration par le procédé à deux étapes permettent une augmentation de la surface spécifique. De plus, on note globalement une augmentation de la surface spécifique avec la puissance.



**Figure 6-9. Evolution de la surface spécifique  $S_{sp}$  de couches de PANI plasma en fonction de la puissance et du temps de la première étape.**

La Figure 6-9 montre qu'à 420 W, la sensibilité à l'ammoniac est égale (pour 1 min de dépôt) ou inférieure (pour 2 ou 3 min de dépôt) à celle de la couche lisse alors qu'à cette puissance, les surfaces spécifiques sont les plus importantes. Donc un autre paramètre influence la sensibilité. Cet autre paramètre pourrait être la structure chimique du polymère.

- **Structure chimique :**

En ce qui concerne l'influence de la structure chimique sur la sensibilité de la couche de PANI, deux points essentiels sont à discuter : le taux d'azote et la réticulation au sein de la couche polymère. En effet, les amines (-NH-) sont les sites de

dopage permettant la création des sites d'adsorption du gaz. Quant à la réticulation du polymère, elle va influencer la diffusion à la fois des molécules de dopant et des molécules de gaz dans le matériau.

Comme présenté dans le chapitre 3, les couches de PANi non dopées ont été analysées par spectrométrie de photoélectrons X (XPS). Cette analyse a permis de montrer la présence de trois éléments dans la PANi : C, O et N.

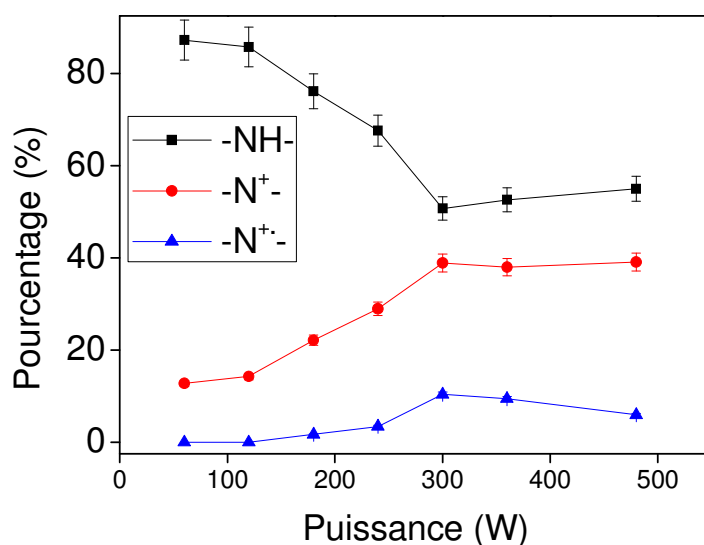
L'azote a été quantifié pour les différentes puissances d'élaboration de la PANi et les résultats sont présentés dans le Tableau 6-1.

**Tableau 6-1. Pourcentage d'azote en fonction de la puissance d'élaboration.**

<b>Puissance (W)</b>	<b>Pourcentage azote</b>
60 W	10,8±0,5
120 W	10,4±0,5
180 W	11,2±0,6
240 W	11,4±0,6
300 W	11,2±0,6
360 W	10,1±0,5
420 W	10,5±0,5
480 W	10,6±0,5

Ce tableau montre que le pourcentage d'azote reste constant quelle que soit la puissance d'élaboration.

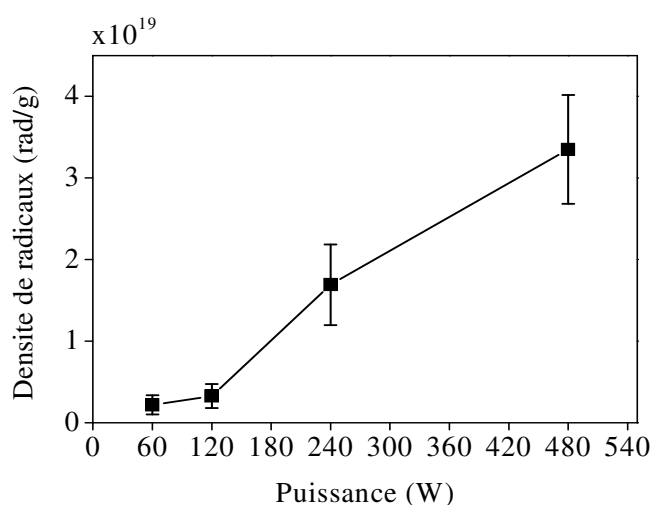
Nous avons ensuite décomposé le pic d'azote pour connaître son environnement chimique (Figure 6-10).



**Figure 6-10. Décomposition du pic d'azote par XPS.**

Cette figure montre la présence de trois types de liaisons : des amines ( $\text{-NH-}$ ), des cations ( $\text{N}^+$ ) et des cations radicaux ( $\text{NH}^{+\cdot}$ ). On voit une diminution des amines et une augmentation des cations et des cations-radicaux jusqu'à 300 W. Puis le tout reste stable jusqu'à 480 W. Donc, cette diminution de sensibilité avec la puissance peut être attribuée en partie à la diminution du taux d'amines qui sont les sites de dopage.

Concernant la réticulation, des analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE), effectuées dans le cadre du projet, ont montré que la concentration en radicaux augmente avec la puissance appliquée (Figure 6-11).

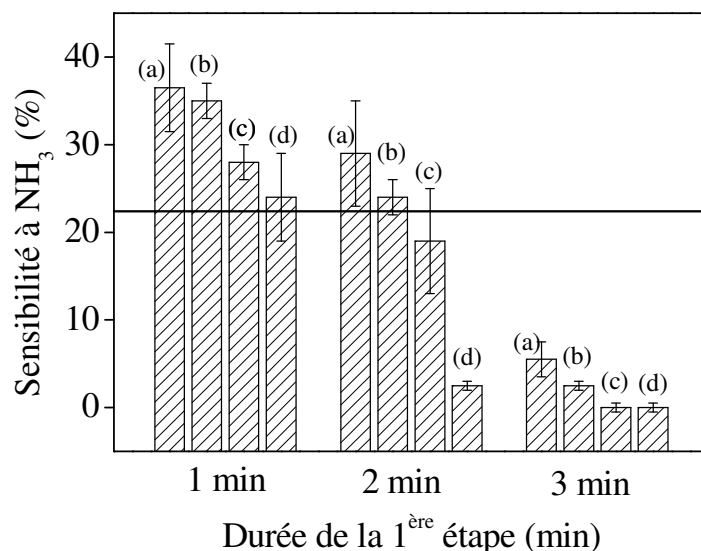


**Figure 6-11. Evolution de la concentration en radicaux par gramme de PANi avec la puissance de dépôt.**

Lorsque la puissance de la première étape augmente, la concentration en radicaux dans la 1<sup>ère</sup> sous-couche augmente aussi. Ces radicaux peuvent, par la suite, se propager dans la 2<sup>nde</sup> sous-couche élaborée à 60 W pendant 26 min et créer des ponts interchaînes. La réticulation du polymère s'accroît donc quand la puissance d'élaboration de la 1<sup>ère</sup> sous-couche augmente. Ces réticulations vont former une couche dense dans laquelle le dopant ainsi que les molécules d'ammoniac vont difficilement pouvoir diffuser, d'où une faible sensibilité. Ceci est confirmé par la Figure 6-6, où à 120 W, la sensibilité est nulle par rapport à 60 W.

### 6.3.3.2. Influence du temps de dépôt de la première étape

La Figure 6-12 représente la sensibilité à l'ammoniac des couches de PANI plasma élaborées à différentes puissances en fonction du temps de dépôt. La ligne horizontale présente la valeur de la sensibilité de la couche lisse élaborée en 1 étape à 60 W pendant 26 min.



**Figure 6-12. Evolution de la sensibilité à NH<sub>3</sub> de couches de PANI plasma synthétisées pendant 1 min, 2 min ou 3 min à 240 W (a), 300 W (b), 360 W (c) ou 420 W (d).**

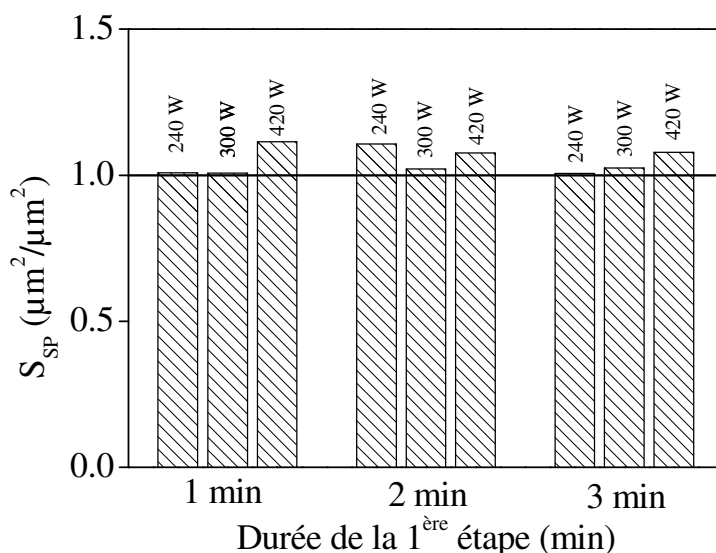
Cette figure nous permet de montrer l'influence du temps de dépôt de la première étape de la couche de PANI sur la sensibilité du capteur.

Ces résultats montrent que la sensibilité du capteur diminue avec le temps de dépôt.

Pour les couches élaborées à 240 W et 300 W, on remarque une amélioration de la sensibilité des couches pour des temps de dépôt de 1 et 2 min par rapport à la sensibilité de la couche lisse élaborée à 60 W pendant 26 min. Pour des puissances de 360 W et 420 W, seules les couches nanostructurées élaborées pendant 1 min montrent une amélioration de leur sensibilité à  $\text{NH}_3$ .

Comme précédemment, ces résultats peuvent s'interpréter à l'aide de deux paramètres essentiels : la surface spécifique et la structure chimique de la PANI.

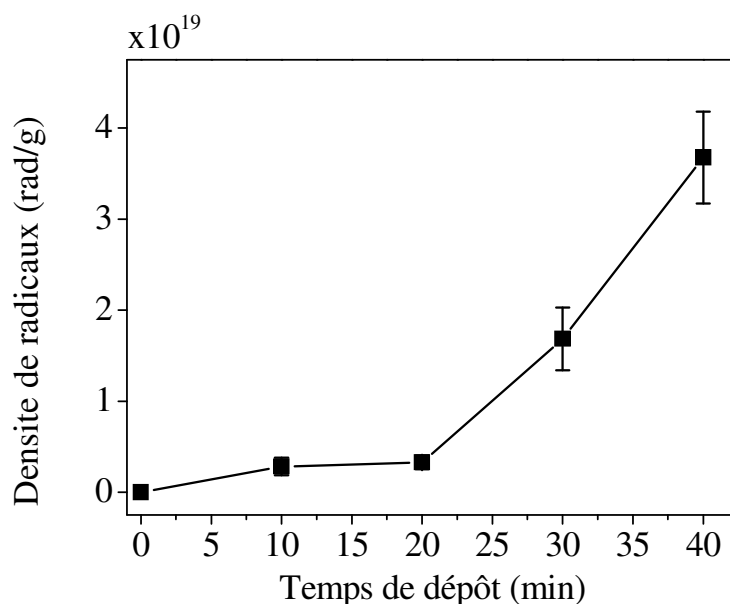
Pour la surface spécifique, la Figure 6-13 représente l'évolution de la surface spécifique  $S_{sp}$  des couches de PANI plasma en fonction des temps de dépôt de la 1<sup>ère</sup> étape à 240 W, 300 W et 420 W.



**Figure 6-13. Evolution de la surface spécifique  $S_{sp}$  des couches de PANI plasma en fonction du temps de dépôt.**

La surface spécifique des couches nanostructurées est légèrement plus grande que celle de la couche lisse quel que soit le temps de dépôt mais ne montre pas de tendance dans l'évolution avec le temps de dépôt. Le paramètre le plus influent dans ce cas-là est donc la structure chimique du polymère. Les mesures RPE ont montré que jusqu'à 20 min de dépôt, la concentration en radicaux est constante puis augmente ensuite (Figure 6-14).





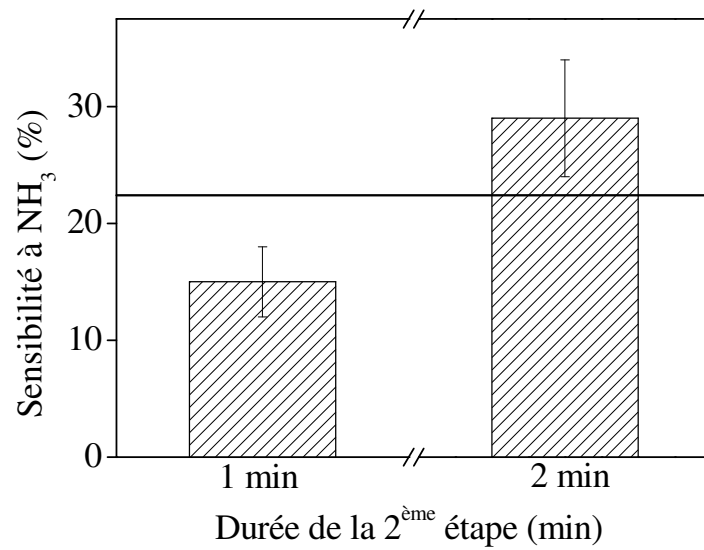
**Figure 6-14. Evolution de la concentration en radicaux par gramme de PANi avec le temps de dépôt.**

Pour les temps de dépôt utilisés dans cette étude (1, 2 et 3 min), la concentration en radicaux dans la 1<sup>ère</sup> sous-couche est donc constante avec le temps de dépôt mais leur quantité absolue augmente avec le temps de dépôt car l'épaisseur de la couche augmente. Donc, globalement, dans les deux couches, la concentration en radicaux s'accroît avec le temps de dépôt ce qui induit une plus forte réticulation. D'où la diminution de la sensibilité avec le temps de dépôt.

#### 6.3.4. Etude des couches de PANi élaborées par le procédé plasma à trois étapes

Dans cette partie, la puissance est variable au cours du dépôt : trois puissances différentes sont utilisées pour la synthèse. Les paramètres de la première et de la troisième étape sont gardés constants : pour la 1<sup>ère</sup> étape :  $P = 420 \text{ W}$  et  $t = 1 \text{ min}$ , pour la 3<sup>ème</sup> étape :  $P = 60 \text{ W}$  et  $t = 26 \text{ min}$ . La puissance de la 2<sup>ème</sup> étape est fixée à  $240 \text{ W}$  alors que le temps de dépôt a été varié : soit 1 min, soit 2 min.

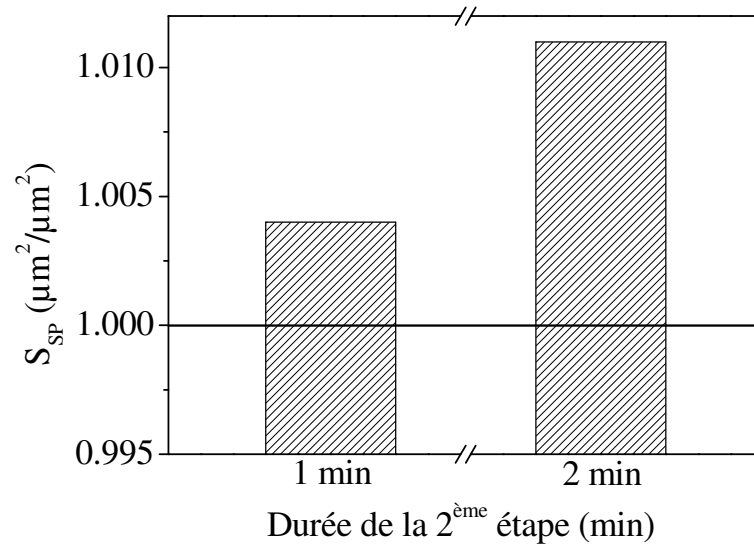
Nous allons donc étudier l'influence du temps de dépôt de la 2<sup>ème</sup> étape. La Figure 6-15 représente la sensibilité à l'ammoniac des couches de PANI plasma élaborées en trois étapes en fonction du temps de dépôt de la 2<sup>ème</sup> étape.



**Figure 6-15. Evolution de la sensibilité à NH<sub>3</sub> (4618 ppm) de couches de PANI plasma synthétisées en 3 étapes pendant 1 min ou 2 min à 240 W lors de la 2<sup>ème</sup> étape.**

On remarque alors que la sensibilité à NH<sub>3</sub> augmente en fonction du temps du dépôt de la deuxième étape.

La Figure 6-16 représente l'évolution de la surface spécifique de couche de PANI élaborée en trois étapes en fonction du temps de la deuxième étape.



**Figure 6-16. Evolution de la surface spécifique de la couche de PANI plasma en fonction du temps de dépôt de la 2<sup>ème</sup> étape.**

On remarque que la surface spécifique augmente en fonction du temps de dépôt.

Les résultats de sensibilité montrent que le paramètre influent dans ce cas-là est la surface spécifique des couches. Le fait que la réticulation n'influence pas la sensibilité peut s'expliquer par le fait que les radicaux formés dans la 1<sup>ère</sup> sous-couche se propagent essentiellement dans la deuxième sous-couche sans modifier la structure chimique de la 3<sup>ème</sup> couche.

### 6.3.5. Temps de réponse des différentes couches de polyaniline

Il est important de déterminer les critères de performance du capteur de gaz. Parmi ces critères : le temps de réponse qui est défini comme le temps que met la valeur de sortie du capteur à atteindre 90% de l'amplitude totale de la réponse ( $t_{0,9}$ ).

Le Tableau 6-2 représente les différents temps de réponse des couches de PANI élaborées selon les différents procédés étudiés précédemment.

**Tableau 6-2. Temps de réponse des couches de PANI élaborées selon les différents procédés.**

	Conditions d'élaboration	Temps de réponse (min)
Procédé 1 étape	26'-60 W	30,9±4,3
	26'-120 W	-
Procédé 2 étapes	1'-240 W, 26'-60 W	27,1±2,4
	2'-240 W, 26'-60 W	35,2±5,6
	3'-240 W, 26'-60 W	37,3±4,4
	1'-300 W, 26'-60 W	24,9±6,2
	2'-300 W, 26'-60 W	36,9±8,4
	3'-300 W, 26'-60 W	31,9±3,4
	1'-360 W, 26'-60 W	28,7±1,5
	2'-360 W, 26'-60 W	30,7±3,7
	3'-360 W, 26'-60 W	-
	1'-420 W, 26'-60 W	29,2±4,5
	2'-420 W, 26'-60 W	40,6±1,8
Procédé 3 étapes	1min-420 W, 1min-240 W, 26min- 60 W	40,2

	1min-420 W, 2min-240 W, 26min- 60 W	40,5
--	---	------

Les temps de réponse sont compris entre 25 et 40 min et sont donc relativement importants : ce paramètre serait donc à améliorer. Nous pouvons remarquer globalement que le temps de réponse augmente lorsque la sensibilité diminue.

## Conclusion

Le but de ce travail était l'étude de la polyaniline nanostructurée synthétisée par polymérisation plasma comme couche sensible pour la détection de l'ammoniac pour une application capteur de gaz. Pour cela, différentes couches nanostructurées et planes ont été caractérisées sous gaz par méthode optique de variation d'absorbance.

Le premier point abordé est le choix de la longueur d'onde d'analyse. Après visualisation des spectres de la PANI plasma non dopée et de la PANI plasma dopée, une longueur d'onde bien spécifique a été déterminée à 430 nm.

Le deuxième point est l'influence du dopage sur la sensibilité des couches de PANI. Le dopage permet l'apparition de porteurs de charge, autrement dit les polarons ou cations radicaux, qui sont les sites d'absorption de l'ammoniac.

Les couches de PANI plasma sont élaborées par trois procédés :

- Un procédé à une étape où les couches de PANI sont synthétisées à une même puissance tout au long du dépôt à savoir  $P = 60 \text{ W}$  ou  $P = 120 \text{ W}$ . Seule la couche de PANI élaborée à  $60 \text{ W}$  est sensible à l'ammoniac, alors que pour  $120 \text{ W}$ , aucune sensibilité n'a été observée. Cela est expliqué par la structure réticulée du polymère due à la forte puissance ( $120 \text{ W}$ ), qui restreint la diffusion des molécules d'ammoniac.
- Un procédé à deux étapes où deux puissances différentes sont utilisées lors du dépôt. Les sensibilités de ces couches diminuent avec l'augmentation de la puissance et du temps de dépôt. Cela est expliqué par deux paramètres essentiels : la surface spécifique et la structure chimique de la PANi. Nous avons montré que la sensibilité des couches élaborées par ce procédé est

essentiellement liée à leur structure chimique et en particulier, à leur réticulation. La réticulation s'accroît avec l'augmentation de la puissance et du temps de dépôt, d'où la difficulté des molécules d'ammoniac à diffuser dans la couche.

- Un procédé à trois étapes où trois puissances différentes sont utilisées lors du dépôt. A été étudiée l'influence du temps de dépôt de la deuxième étape sur la sensibilité des couches de PANi. Une augmentation de la sensibilité avec le temps de dépôt est observée. Les résultats obtenus montrent que la surface spécifique est le seul paramètre qui influence la sensibilité de la couche.

Finalement, les temps de réponses obtenus pour les différentes couches varient entre 25 et 40 min.

Ce travail a permis de tester la capacité des couches de PANi à détecter l'ammoniac en traitant 2 critères de performance : sensibilité et temps de réponse.

En perspective, il pourrait être intéressant d'exposer la couche de PANi à différentes concentrations d'ammoniac afin d'établir une courbe d'étalonnage. Il serait utile aussi de tester la régénération de ces couches en déterminant leur réversibilité ainsi que leur sélectivité.

## Références

1. Timmer, B., Olthuis, W. & Van Den Berg, A. Ammonia sensors and their applications - A review. *Sensors Actuators, B Chem.* **107**, 666–677 (2005).
2. Yue, J. & Epstein, A. J. XPS Study of Self-Doped Conducting Polyaniline and Parent Systems. *Macromolecules* **24**, 4441–4445 (1991).
3. Mathai, C. J., Saravanan, S., Anantharaman, M. R., Venkitachalam, S. & Jayalekshmi, S. Effect of iodine doping on the bandgap of plasma polymerized aniline thin films. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **35**, 2206–2210 (2002).
4. Cruz, G. J., Morales, J., Castillo-Ortega, M. M. & Olayo, R. Synthesis of polyaniline films by plasma polymerization. *Synth. Met.* **88**, 213–218 (1997).
5. Mérian, T., Debarnot, D., Rouessac, V. & Poncin-Epaillard, F. Ammonia absorption study of pulsed-plasma polyaniline by quartz crystal microgravimetry and UV/vis spectrometry. *Talanta* **81**, 602–608 (2010).
6. Nicolas-Debarnot, D. & Poncin-Epaillard, F. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Anal. Chim. Acta* **475**, 1–15 (2003).

## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'évaluer la possibilité de synthèse de nanostructures de polyaniline plasma décorées avec des particules de palladium. Ces nanocomposites sont prometteurs pour de nombreuses applications, notamment dans les capteurs de gaz. Les synthèses chimique et électrochimique de telles structures sont rapportées dans la littérature, mais pas de travaux sur la synthèse par plasma ont été trouvés.

Le chapitre 3 décrit la synthèse des nanostructures de PANi par voie directe (synthèse « bottom-up »). Tout d'abord, nous avons montré la variation des structures chimique et morphologique avec les différents paramètres de dépôt : la température (la pression) de l'aniline et du substrat, la durée du dépôt et la puissance de la décharge. Ainsi, la meilleure préservation de la structure chimique du monomère lors de la polymérisation est obtenue à une forte température de l'aniline ( $T_{\text{ANi}}=40^{\circ}\text{C}$  ce qui correspond à la pression de 0,1 Pa), le substrat froid ( $T_{\text{sub}}=10^{\circ}\text{C}$ ) et une puissance minimale ( $P=60\text{ W}$ ). La durée du dépôt, quant à elle, n'a pas d'influence sur la structure chimique. En ce qui concerne la morphologie, elle varie avec la puissance et la durée. L'évolution de la rugosité moyenne quadratique avec la puissance passe par un maximum vers 240 W à 300 W et ensuite diminue. Dans cette zone, des nanostructures de l'ordre de 12 nm en hauteur apparaissent. Cette structuration est attribuée à l'échauffement du substrat lors du dépôt ce qui favorise la diffusion et l'auto-association des espèces déposées sur la surface. Néanmoins, la forte puissance détruit les entités monomères et la structure chimique du polymère se voit altérée. Pour pallier à ce problème, nous avons développé un procédé innovant qui consiste à utiliser le dépôt en multi-étapes. Il permet d'obtenir des surfaces polymères fortement structurées avec la préservation de la structure chimique du monomère. Ce procédé consiste à appliquer une forte puissance pendant un temps court suivi par le dépôt long à une puissance minimale. La première étape assure la formation des nanostructures tandis que la deuxième sert à déposer le polymère avec conservation de l'entité monomère. La puissance, la durée et le nombre d'étapes initiales peuvent être variés afin de contrôler finement la morphologie de la surface.

Le chapitre 4 est consacrée à une autre approche de synthèse des nanostructures : la synthèse « top-down » (la gravure). L'idée consiste à déposer la polyaniline dans des conditions de meilleure préservation de la structure chimique. Ensuite, cette couche est exposée à la décharge d'argon à forte puissance. Le bombardement ionique du polymère par des ions issus de la phase plasma provoque la formation des nanostructures. De nombreux travaux existent sur ce type de traitement de la surface du polymère mais aucun ne concerne la gravure du polymère plasma. Nous avons montré la possibilité de gravure sélective (certaines zones du matériau se gravent plus vite que d'autres ce qui conduit à la formation des nanostructures sur la surface). Nous avons également étudié l'influence de différents paramètres sur le processus de gravure, à savoir : le débit de gaz, la puissance de décharge, la durée de traitement et la polarisation du substrat. Les conditions qui assurent les meilleures densité et hauteur des nanostructures sont  $Q_{Ar}=5\text{ sccm}$ ,  $P=420\text{ W}$  ou  $800\text{ W}$ ,  $t=5\text{ min}$  et  $U_{sub}=-200\text{ VDC}$ . Ces conditions permettent d'obtenir des nanostructures avec une hauteur allant jusqu'à 40 nm.

La synthèse d'un nanocomposite PANi-Pd est décrite dans le chapitre 5. Nous sommes partis d'une couche de PANi non-structurée afin de déterminer l'influence des différents paramètres sur le processus de pulvérisation. Il est possible de contrôler la vitesse de dépôt et le taux de palladium dans le composite par variation de différents paramètres. Les conditions optimales, qui permettent de déposer du palladium sous forme de particules de taille de l'ordre de 50 nm sont :  $Q_{Ar}=5\text{ sccm}$ ,  $P=420\text{ W}$ ,  $t=5\text{ min}$ ,  $U_{Pd}= -200\text{ VDC}$ . Ces particules ont tendance à percoler avec l'augmentation de la durée de dépôt pour former des gros agrégats. De même, l'application de forte puissance de décharge conduit à la croissance en diamètre des particules déposées.

Finalement, les couches de PANi nanostructurées, obtenues par procédé multi-étapes ont été testées en qualité de capteurs pour l'ammoniac. Les résultats de ces mesures sont présentés dans le chapitre 6. Les polymères structurés montrent des performances supérieures par rapport aux polymères non-structurés en tant que matériau sensible à l'ammoniac. Leur performance dépend non seulement de la structuration, mais aussi des conditions de la première étape d'élaboration (dépôt à forte puissance). Plus la puissance de la première étape est élevée, moins le matériau est sensible. Notre hypothèse est que les radicaux formés en grand nombre lors de la première étape diffusent dans les couches supérieures et altèrent leur structure chimique. Par contre,

cette tendance n'est pas valide pour les couches obtenues en trois étapes. Il est possible que les radicaux de la première couche se recombinent avec ceux de la deuxième et ne diffusent pas vers la dernière couche.

Au cours de ce travail, nous avons montré la synthèse de la polyaniline nanostructurée, dont la composition chimique préserve les entités monomère. De plus, la synthèse d'un nanocomposite polyaniline-palladium, conduite dans un même réacteur, est développée. Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, une étude approfondie du processus de gravure peut être effectuée, notamment l'influence de la position du porte-substrat. En effet, les résultats présentés dans ce travail concernent la gravure en post-décharge. Le rapprochement du substrat de la phase plasma doit influencer le processus de gravure de manière conséquente par des interactions ions-surface plus intenses. Un autre axe de recherche qui pourrait faire suite à cette thèse est la synthèse du nanocomposite structuré. La combinaison de la gravure et de la pulvérisation dans une seule étape est envisageable par la polarisation simultanée de la cible métallique et du substrat. Ces composites peuvent ensuite être testés vis-à-vis de l'ammoniac. L'amélioration de la sensibilité est attendue d'après la littérature grâce à la présence du palladium.





# Thèse de Doctorat

Andrii ZAITSEV

## Exploration de la voie plasma pour la synthèse de nanostructures et de nanocomposites à base de polyaniline

## Exploration of the plasma route for the synthesis of polyaniline-based nanostructures and nanocomposites

### Résumé

Les nanostructures de polymères suscitent un grand intérêt grâce à leurs propriétés uniques comme le facteur de forme important. Cette propriété est essentielle pour l'utilisation dans des domaines où les interactions de surface sont mises en jeu. Un exemple d'une telle application est la détection de gaz. La polyaniline (PANi) s'est montrée prometteuse pour l'utilisation dans les capteurs d'ammoniac. La synthèse conventionnelle (chimique ou électrochimique) de nanofibres de PANi a été largement décrite dans la littérature mais cette voie possède de nombreux inconvénients. Parmi eux, figurent plusieurs étapes de synthèse (la synthèse, la purification, le dépôt sur le substrat) et l'utilisation de produits chimiques (oxydants, acides) peu respectueux de l'environnement. La polymérisation assistée par plasma froid (PECVD) permet de s'en affranchir car seul le monomère est utilisé qui se polymérise directement sur le substrat. Ainsi, ce travail de thèse a pour objectif d'élaborer des nanostructures de polyaniline plasma tout en conservant au mieux l'unité monomère dans le polymère. Le paramètre essentiel qui détermine le processus de nanostructuration est la puissance de décharge. A forte puissance, des films fortement structurés sont obtenus mais les molécules de monomère sont totalement fragmentées. En revanche, une faible puissance conduit à des films avec conservation de l'entité monomère mais sans structure morphologique particulière. Nous avons développé une méthode permettant de combiner les avantages de chaque régime : ce procédé dit « bottom-up » est réalisé en variant la puissance au cours du dépôt selon deux ou trois étapes. Les paramètres qui influencent les structures chimique et morphologique sont déterminés et les procédés à deux et trois étapes sont comparés. Par ailleurs, la synthèse « top-down » de nanostructures par gravure de la couche mince de PANi est également étudiée en fonction des paramètres du plasma (puissance et temps de décharge, débit du gaz de gravure et polarisation du substrat). Finalement, nous avons synthétisé, en phase plasma, des nanocomposites associant les nanostructures de PANi et des particules métalliques de Pd déposées par pulvérisation. La structure chimique des films de PANi est caractérisée par les spectroscopies UV-Vis, IR-TF et XPS. Pour mettre en évidence la nanostructuration des couches minces, les microscopies MEB et AFM sont utilisées. Cette dernière permet également de calculer la valeur de rugosité ainsi que la surface spécifique de la PANi. La spectroscopie EDX est utilisée pour mettre en évidence et pour quantifier le palladium dans les films synthétisés. Les couches obtenues sont finalement caractérisées sous gaz par mesures de variation d'absorbance afin de déterminer leur sensibilité et leur temps de réponse à l'ammoniac.

### Mots clés

Polymère plasma, nanostructures, nanocomposite, polyaniline, couche sensible au gaz

### Abstract

Polymer nanostructures are of great interest due to their unique properties such as high shape factor. This property is essential for applications where surface interactions are involved. One example of such an application is the gas detection. Polyaniline (PANi) has been shown as a promising material for ammonia detection. Conventional synthesis (chemical or electrochemical) of PANi nanofibers has been widely described in the literature but this way has many drawbacks. They include several steps (synthesis, purification, deposition on the substrate) and the use of chemicals (oxidants, acids) which are not environmentally friendly. The polymerization assisted by cold plasma (PECVD) allows overcoming it, as only the monomer is used and is directly polymerized on the substrate. This thesis work aims to develop plasma polyaniline nanostructures while retaining the monomer unit in the polymer. The key parameter that determines the nanostructuring process is the discharge power. At high power, highly structured films are obtained but the monomer molecules are totally fragmented. On the contrary, low power allows conservation of the monomer unit but no surface structuring is observed. We developed a method which combines the advantages of each regime. This "bottom-up" process consists to vary the input power during deposition in two or three stages. Parameters influencing the chemical and morphological structures are determined and the two and three steps methods are compared. Furthermore, the "top-down" synthesis of nanostructures by etching the PANi layer is also studied according to the plasma parameters (power and discharge time, etching gas flow rate and substrate bias). Finally, in plasma phase, we synthesized nanocomposite by combining PANi nanostructures and sputtered Pd particles. The chemical structure of the PANi films is characterized by UV-Vis spectroscopy, FT-IR and XPS. In order to highlight the nanostructuring of thin films, SEM and AFM microscopy are used. The latter one allows also the calculation of the roughness and specific surface of the PANi. EDX spectroscopy is used to bring out the presence of palladium and to quantify it. Finally, the obtained layers are characterized under gas by absorbance variation measurements in order to determine their sensitivity and response time to ammonia.

### Keywords

Plasma polymer, nanostructures, nanocomposite, polyaniline, gas sensitive layer